Vytauto Didžiojo Universiteto Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai 1934

Mémoires de la Faculté des Sciences de l'Université de Vytautas le Grand 1934

T. VIII

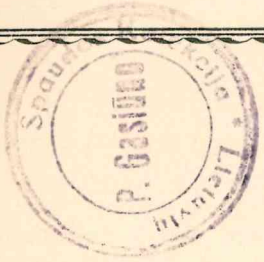
Fizikos bei chemijos skyrius
Section de Physique et Chimie

Redaktorius e. o. prof. A. PURĖNAS

Kaunas :-: :-: Koop[illegible]ntinės B-vės „Raidės" spaustuvė :-: :-: 1934

Vytauto Didžiojo Universiteto Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai 1934

Mémoires de la Faculté des Sciences de l'Université de Vytautas le Grand 1934



T. VIII

Fizikos bei chemijos skyrius

Section de Physique et Chimie

Redaktorius e. o. prof. A. PURĖNAS

Kaunas :-: :-: Kooperatinės B-vės „Raidės“ spaustuvė :-: :-: 1934

Prof. V. Čepinskis

Ioninių Reakcijų Entropės Atmainų Paprastumas.

The entropy changes of the Ionic Reactions and their Relation to the absolute entropy of the Electron.

„The entropy changes of the ionic reactions and their relation to the absolute entropy of the electron"

S u m m a r y.

The purpose of this paper is to direct attention to the constitutional character of the quantity $\frac{dE}{dT}$ — temperature coefficient of the electromotive force of any ionic reaction — and to demonstrate the possibility of expressing the entropy changes of the ionic reactions as multiples of the absolute entropy of the Electron.

1. As shown in the tables I and II the quantity $\frac{dE}{dT}$ is a function of the electrovalency of the system. Table I gives the $\frac{dE}{dT}$ of the polarisation electromotive force, when the halogenides of the heavy metals such as Ag, Pb, Zn are elektrolysed at higher temperatures in molten state, table II gives experimentally determined $\frac{dE}{dT}$ (2nd column) for the simple ionic reactions such as $\frac{1}{2}Cl_2 + e \rightarrow Cl^-$ or $Ag \rightarrow Ag^+ + e$ at ordinary temperatures in solutions of the corresponding electrolytes from saturated to 0,1 M concentrations.

The 3d column of the table II gives the same quantity $\frac{dE}{dT}$ calculated by means of the Gibbs - Helmholtz equation from the heats of ionization; column 4th — from the absolute entropies of elements and ions and column 5th — from the absolute entropies of elements and relative entropies of ions (allowing $S^0_{H+}=0$). The 2 latter columns give $\frac{dE}{dT}$ for ideal standard ionic solutions.

As seen from the table II, the experimental $\frac{dE}{dT}$ are in better accordance with those calculated from the absolute ent-

ropies (colum 4th) than with those calculated from the relative ionic entropies (column 5th).

Further tables I and II show that $\frac{dE}{dT}$ are approximately the same at higher temperatures for ionic reactions in fused electrolytes as at ordinary temperatures for ionic reactions in solutions.

On average and for primary ionic reactions the quantity $\frac{dE}{dT}$ is 0,000285 for univalent systems, 0,00057 for bivalent and 0,00085 for trivalent systems. Thus the quantities $\frac{dE}{dT}$ for uni-bi-and trivalent systems are approximately in a relation 1:2:3.

2. It follows from the Gibbs - Helmholtz equation that for any ionic reaction the entropy change $\triangle S = F\frac{dE}{dT} \times 0{,}239$ expressed in calor. and taken for 1 gr. equivalent of the ion. Thus for the univalent ion $\triangle S = 96500 \times 0{,}000285 \times 0{,}239 = 6{,}57$ cal/grad = approxim. $2S^0_e$, if $S^0_e = 3{,}28$ cal/grad. is taken as absolute entropy of the gram-atom of electron at 298,1 K.

Accordingly for bivalent ions $\triangle S = 13{,}14$ cal/grad = approx. $4S^0_e$ and for trivalent ions $\triangle S = 19{,}71$ cal/grad = aproxim. $6S^0_e$.

3. Taken for 1 gram-ion the entropy change is consequently $\triangle S = \nu^2 F\frac{dE}{dT} \times 0{,}239 = 2\nu^2 S^0_e$ expressed in calories, if ν is the valency of the ion, and $\frac{dE}{dT} = 0{,}000285$ = temperature — coefficient for the univalent ion. Thus the entropy changes for the gram-ions of various valencies are $2S^0_e$, $8\ S^0_e$ and $18S^0_e$ and they vary as $1^2:2^2:3^2$, as squares of the valency numbers. It is a necessary consequence from the fact, that the primary ionization processes are essentially the displacements of the electrons.

4. Since the primary ionization reactions are often followed by secondary processes such as solvation of the ions, formation of complex ions, change of the electrode surface et. c., the quantity $\frac{dE}{dT}$ appears to be generally dependent on concentration of the solution, on crystalline structure of the metal and on temperature. Consequently the simplest relations must be found at higher temperatures in fused electrolytes and at ordinary temperatures in solutions of some particular concentrations, for which the algebraic sum of the theat effects of the mentioned above secondary reactions is zero. Thus the accurate experimental determination of the quantity $\frac{dE}{dT}$ and the comparison of the entropy change calculated from it with the entropy change expressed as multiple of S^0_e may help to a fuller understandig of the various secondary processes associated with ionic reactions and may lead to formulae expressing the quantity $\frac{dE}{dT}$ as function of concentration and temperature.

5. It is seen from the tables I and II that the the quantities $\frac{dE}{dT}$ and consequently the entropy changes are approximately the same for the simple ionization reactions such as $Zn \rightarrow Zn^{++} + 2e$ or $Cl_2 + 2e \rightarrow 2Cl^-$ and for ionic reactions such as $Zn + Cl_2 \rightarrow Zn^{++} + 2Cl^- \rightarrow ZnCl_2$.

6. From the equations $Me = M_e{}^{\nu+} + \nu e$ and $\triangle S = S_{Me} - S_{Me}{}^{\nu+} - \nu Se = \pm 2\nu^2 \; S^0_e$ it follows that $S_{Me} - S_{Me}{}^{\nu+} = \pm 2\nu^2 S^0_e + \nu S^0_e = S^0_e (\pm 2\nu^2 + \nu) = \pm ZS^0_e$.

Thus the difference between the absolute entropy of the Element and of its ion may be expressed as $\pm ZS^0_e$, where $Z = -1$ or $+3$ for univalent metal or univalent halogen, $Z = +10$ for bivalent metal and $Z = +21$ for trivalent metal (see text).

7. These simple arithmetical relations may be used for the calculations of the entropy and of the free energy changes in such instances where there are no experimental data avai-

lable. The difference between the entropy changes, calculated in this manner, and those calculated from experimental data, will seldom exceed the errors of experimental determination.

Prof. V. Čepinskis

Laborat. of Physic. Chemistry of the
Lithuanian University in Kaunas.

7.III.33.
1933.III.7.

Joninių reakcijų entropės atmainų paprastumas.

Visokiems grįžtamiems chemijos procesams galioja Gibbs'o - Helmholtz'o termodinaminė lygtis: $F=H+T\left(\frac{\vartheta F}{\vartheta T}\right)_p$ (1).

Šitoje lygtyje F reiškia sistemos laisvą energiją arba sistemos nuolatinio spaudimo termodinaminį potencialą, H — šilimos turinį ir $\left(\frac{\vartheta F}{\vartheta T}\right)_p$ laisvos energijos temperatūrinį koeficientą.

Bet $\left(\frac{\vartheta F}{\vartheta T}\right)_p = -S =$ sistemos entropei. Todėl Gibbs'o - Helmholtz'o lygtį galima parašyti ir taip:

$$F = H - TS \quad (2).$$

Šita lygtis sako, kad visa sistemos energija (H) susideda iš dviejų dalių: laisvos energijos F ir suvaržytos energijos TS. Tai yra Helmholtz'o mintis. Tai reiškia, kad vykstant atmainoms sistemoje tik dalis tos sistemos energijos gali būti paversta darbu, o kita dalis paprastai virsta šilima, kuri ir išsklaidoma. Taigi Helmholtz'o funkcija F išreiškia sistemos darbo turinį, o entropė S yra sistemos nedarbingumo matas.

Absoliutinės funkcijų F ir H vertės nežinomos. Iki pastarųjų laikų nebuvo žinoma absoliutinė vertė ir funkcijos S. Todėl taikant Gibbs' - Helmholtz'o lygtį eksperimentams, tenka operuoti su tų funkcijų diferencijomis arba atmainomis. Tada abidvi čia duotos lygtys rašomos taip:

$$\Delta F = \Delta H + T\left(\frac{\vartheta(\Delta F)}{\vartheta T}\right)_p \quad (3).$$

arba $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$ (4).

Šitose lygtyse ΔF reiškia chemiškos reakcijos laisvos energijos atmainą, ΔH šilimos turinio atmainą (kitaip sakant, reakcijos šilimą, pakeitus ženklą) ir ΔS entropės atmainą.

Bet kurią joninę reakciją galima varyti taip, kad ji būtų elektros energijos arba elektriško darbo išteklium. Reikia tik iš reaguojančių medžiagų ir reakcijos produktų sudaryti galvaninę celę. Visiems žinomas tokios celės pavyzdys — Danielio elementas, kuriame vyksta ši joninė reakcija:

$$Zn + Cu^{++} \rightleftarrows Zn^{++} + Cu.$$

Danielio elementas susideda iš $ZnSO_4$ ir $CuSO_4$ tirpalų, perskirtų diafragma. Į pirmąjį tirpalą įkištas cinkas, o į antrąjį varis. Sujungus cinką ir varį viela Danielio elemente vyksta parašyta čia reakcija ir gaunama elektros srovė. Šitame elemente reaguojančios medžiagos ir reakcijos produktai perskirti erdviniai ir tai yra bendra sąlyga, kad joninės reakcijos būtų elektros energijos išteklium.

Jeigu galvaninės celės elektrovaros jėga E, tai gauta elektros energija arba elektriškas darbas yra $E \nu F$. Čia F yra 1 faradayus = 96500 kulonų, o ν reiškia reaguojančių ionų valentingumą.

Jeigu galvaninės celės reakcija yra termodinaminiai grįžtama, tai gautas elektriškas darbas yra maksimalis darbas ir einant Helmholtz'u, tasai maksimalinis darbas yra lygus laisvos energijos atmainai, tiksliau sakant, laisvos energijos sumažėjimui. Todėl $\triangle F = -E \nu F$ (5) ir

$$\left(\frac{\vartheta \triangle F}{\vartheta T}\right)_p = -\nu F \left(\frac{\vartheta E}{\vartheta T}\right)_p \text{ (6).}$$

Atsižvelgiant į lygtis (5) ir (6), trečią lygtį galima parašyti taip:

$$-E \nu F = \triangle H - \nu FT \frac{dE}{dT} \text{ (7) *)}$$

Taigi šita (7) lygtimi galima pasinaudoti galvaninės celės elektrovaros jėgai E apskaityti, jeigu žinoma tos celės reakcijos

---

*) Kadangi čia nagrinėjamos nuolatinio spaudimo reakcijos, tai toliau vieton $\left(\frac{\vartheta \triangle F}{\vartheta T}\right)_p$ ir $\left(\frac{\vartheta E}{\vartheta T}\right)_p$ bus visur rašoma d $(\triangle F)/dT$ ir dE/dT.

šilima (—△H) ir jeigu matavimais nustatytas galvaninės celės elektrovaros jėgos temperatūrinis koeficientas $\frac{dE}{dT}$, arba ta lygtimi galima pasinaudoti ioninės reakcijos šilimos efektui (—△H) apskaityti, išmatavus atitinkamos galvaninės celės elektrovaros jėgą ir tos jėgos temperatūrinį koeficientą $\frac{dE}{dT}$.

Galop, žinant galvaninės celės (arba ioninės reakcijos) elektrovaros jėgą E ir tos pačios reakcijos šilimos efektą △H, galima apskaityti elektrovaros jėgos temperatūrinį koeficientą pagal lygtį:

$$\frac{dE}{dT} = \frac{\triangle H}{\nu FT} + \frac{E}{T} \quad (8).$$

Šio straipsnio tikslas atkreipti dėmesį į neabejotiną dydžių $\frac{dE}{dT}$ ryšį su sistemos valentingumu. Jeigu iki šiol elekrochemijos ir aplamai fizinės chemijos literatūroje šitas ryšys nebuvo pabrėžtas, tai galima išaiškinti tuo, kad dydis $\frac{dE}{dT}$ bendrai imant, yra nedidelis ir todėl sunku jį tiksliai išmatuoti. Be to, tasai dydis keičiasi su temperatūra ir su koncentracija. Galop, kad ir nemaža yra šito dydžio matavimų, bet vis tik tų matavimų nepakanka griežtoms išvadoms ir apibendrinimams daryti. Bet jeigu chemikai būtų visuomet prisilaikę tokio griežto nusistatymo, tai šiandien gal ir nebūtų tokio chemijos mokslo, kuris jau priskiriamas prie precizijos mokslų. Taigi, mano nuomone, kad jeigu ir netikslūs daviniai ir nepakankamas tų davinių skaičius, vis tik aiškiai rodo kokią nors funkcionalę priklausomybę, tai reikia kreipti į tai dėmesio ir reikia naudotis šita funkcionale priklausomybe, kad ir nepakankamai pagrįsta, tolimesniems tyrinėjimams.

1897-98 metais šio straipsnio autorius Zürich'o politechnikos elektrochemijos laboratorijoje, pasiūlius tos laboratorijos vedėjui prof. Richard'ui Lorenz'ui ir jam vadovaujant, matavo galvaninę poliarizaciją elektrolizuodamas aukštomis temperatūromis sulydytas cinko, švino ir sidabro halogenines druskas, kitaip sakant, matavo elektrovaros jėgą ioninių reakcijų:

$Ag + \frac{1}{2}Cl_2 \rightarrow Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$ arba

$Zn + Br_2 \rightarrow Zn^{++} + 2Br^- \rightarrow ZnBr_2$ ir panašių.

Matavimai buvo atliekami temperatūros ribose nuo 350° iki 700°. Šitų matavimų tikslas tarp ko kita buvo patikrinti Gibbs'o - Helmholtz'o lygtį (7) aukštomis temperatūromis, apskaitant iš išmatuotos elektrovaros jėgos ioninės reakcijos šilimos efektą ir sulyginant su tuo pačiu dydžiu, kalorimetriniai nustatytu. Kadangi elektrovaros jėga buvo išmatuota įvairiomis temperatūromis, tai dydis $\frac{dE}{dT}$ pažymėtoms čia reakcijoms buvo nustatytas gan plačiose temperatūros ribose*). Elektrolitinė arba poliarizacijos celė šitiems matavimams buvo V-formos stiklo vamzdis iš tokio stiklo, kuris ima minkštėti virš 700°. Tasai vamzdis su druska buvo įdedamas į smėlio tynę, kuri buvo kaitinama Fletčerio krosnimi. Susilydžius druskai, į vieną V-vamzdžio šaką buvo įkišamas elektrodas iš anglies, vartojamos Volto lankams, taip, kad apatinis tos anglies galas siekė V-vamzdžio dugną. Tai buvo katodas. Elektrolizuojant ant dugno rinkosi skystas metalas kontakte su anglimi. Į kitą V-vamzdžio šaką buvo įleistas anodas iš anglies, bet taip, kad to anodo apatinis galas nedaugiau kaip 1—2 cm. įeidavo į skystą druską. Ant šito anodo elektrolizuojant išsilydydavo halogenas. Temperatūra buvo matuojama Le-Chatelier pirometru, įkištu į skystą druską. Poliarizacijos elektrovaros jėgos matavimai buvo atliekami išlydinant celę per didelę varžą ir galvanometrą ir sulyginant galvanometro atsilenkimą su tuo atsilenkimu, kurį duoda per tą pačią varžą prijungta prie galvanometro Weston'o celė. Matavimai parodė, kad dydis $\frac{dE}{dT}$ beveik pastovus gan plačiose temperatūros ribose. Bet aprašytoje čionai poliarizacijos celėje pasireiškia smarki depoliarizacija, todėl kad anodinė ir katodinė sritys nebuvo čia pakankamai perskirtos. Temperatūromis 600—700° tokių metalų, kaip cinkas ir švinas garų spaudimas jau tiek žymus, kad metalų garai su dezintegruotos anglies dalelėmis rūkų pavidale skleidėsi iš katodo srities į anodo sritį, depoliarizuodami anodą. Todėl šio straipsnio autoriaus matavimuose pasireiškė žymi poliarizacijos elektrovaros

*) Žiūr. V. Czepinski, Ueber die Aenderung der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen der Schwermetalle, Zeitschrift. für Anorg. Chemie, Band XIX, pusl. 208—282, 1899.

jėgos depresija ir temperatūrinai koeficientai tos jėgos išėjo perdideli.

Vėliau Oskar'as Weber'is toje pačioje laboratorijoje pakartojo kai kuriuos iš suminėtų čia matavimų, modifikavęs poliarizacijos celę taip, kad kiek galima labiau būtų eliminuotas susisiekimas katodinių ir anodinių elektrolizo produktų difuzijos keliu. Weberio poliarizacijos celė buvo gan platus porceliano vamzdis, įdėtas į grafito miltelių tynę, kaitinamą Fletčerio krosnimi. Sulydžius tame porceliano vamzdyje druską, į skystą druską buvo įleidžiami du siauri porceliano vamzdžiai, kurių atdari apatiniai galai buvo užlenkti pipkės pavidalu. Į vieną tų vamzdžių buvo įleistas anglies stiebas iki dugno — tai buvo katodas, o į antrą toks pat anglies stiebas, bet tiek, kad to stiebo tik poris cm. buvo skystoje druskoje. Temperatūra buvo matuojama irgi Le-Chatelier pirometru, įkištu į skystą druską porceliano vamzdyje. Visa kita buvo taip, kaip pas šio straipsnio autorių. Taigi Weber'io celėje katodo ir anodo sritys buvo perskirtos griežčiau ir paminėti anksčiau depoliarizacijos efektai buvo smarkiai sumažinti. Todėl Weber'is gavo kiek mažesnius ir pastovesnius dydžius $\frac{dE}{dT}$. *)

I lentelė duoda iš šio straipsnio autoriaus ir Weber'io matavimų ištrauką. Šitoje lentelėje sugretinti išmatuoti temperatūriniai koeficientai, nurodant elektrolitus ir temperatūros ribas.

I lentelė

	V. Čepinskis		O. Weber	
$ZnCl_2$	—0,000734	(428—608°)	—	
$PbCl_2$	—0,000716	(416—706)	—0,000584	(506—890°)
$CdCl_2$	—		—0,00058	(590—778)
$ZnBr_2$	—0,00071	(390—460)	—	
$PbBr_2$	—0,00054	(340—460)	—0,00050	(490—800)
$CdBr_2$	—		—0,00049	(620—720)
PbI_2	—0,00065	(400—700)	—	
AgCl	—0,00028	(480—680)	—0,00027	(650—817)
AgBr	—0,00044	(440—620)	—0,00050	(702—1154)
AgI	—0,00033	(400—700)	—	

*) O. H. Weber, Ueber die Aenderung der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen der Schwermetalle, Zeitschrift. für Anorg. Chemie, Band XXI, pusl. 305—360, 1899.

Visi lentelėje duoti temperatūriniai koeficientai yra neigiami. Tai reiškia, kad elektrolizuojant aukštomis temperatūromis hologenines druskas poliarizacijos elektrovaros jėga, kylant temperatūrai, mažėja. Aplamai, Weber'io skaičiai yra mažesni už šio straipsnio autoriaus skaičius. Bet ir vieni ir kiti skaičiai aiškiai rodo, kad to paties valentingumo druskoms išeina beveik to paties didumo temperatūriniai koeficientai ir kad vienvalenčių druskų temperatūrinis koeficientas yra apytikriai du syk mažesnis už dvivalenčių (žiūr. AgCl ir $ZnCl_2$ arba $PbCl_2$, AgI ir PbI_2).

Pastaraisiais laikais Kauno Universiteto fizinės chemijos laboratorijoj S. Slavinskas, ruošdamas diplominį darbą, matavo tokių pat celių elektrovaros jėgą, vartodamas įvairių koncentracijų druskų tirpalus ir gavo paprastomis temperatūromis beveik tokius pat dydžius, kaip I-oje lentelėje pažymėti, gauti aukštomis temperatūromis. Pavyzdžiui, Slavinskas, matuodamas celės $PtCl_2$ (dujos) | $ZnCl_2$ (tirpalas) | Zn (kietas) elektrovaros jėgą įvairiomis temperatūromis, gavo šitai celei $\frac{dE}{dT} = -0{,}00078$ temperatūros ribose 17—46°, koncentracijoms $ZnCl_2$ druskos nuo 10 N iki 1 N. Šitos celės reakcija $Zn + Cl_2 \rightleftharpoons Zn^{++} + 2Cl^- \rightarrow ZnCl_2$, vadinasi, toki pat, kaip ir aukštomis temperatūromis.

Tokių matavimų yra atlikta įvairių tyrinėtojų ir daugiau, ir iš jų tenka padaryti išvadą, kad dažnai tirpaluose ir paprastomis temperatūromis dydžiai $\frac{dE}{dT}$ išeina beveik tokie pat, kaip toms pačioms joninėms reakcijoms aukštomis temperatūromis, turint reikalo su skystomis druskomis.

Ir atskirų galvaninės celės elektrodų potencialų temperatūriniai koeficientai reiškia šitą paprastą santykį. Dydį $\frac{dE}{dT}$ atskiriems elektrodams galima nustatyti įvairiais būdais. Galima, pavyzdžiui, sudaryti galvaninę celę paėmus elektrodais du skirtingus metalus, įkišus juos į du atitinkamų elektrolitų tirpalus ir sudarius tarp tų tirpalų kontaktą atitinkamo neitralaus elektrolito pagalba. Sudarytos tokiu būdu galvaninės celės elektrovaros jėga matuojama įvairiomis temperatūromis ir gau-

nama tokiai celei dydis $\frac{dE}{dT}$. Bet tasai dydis yra suma atskirų celės elektrodų temperatūrinių koeficientų. Todėl, žinant šitą dydį vienam iš elektrodų, surandama antro elektrodo temperatūrinis koeficientas. Bet čia sunkumų sudaro dviejų elektrolitų kontakto potencialas, kuris turi savo temperatūrinį koeficientą. Be to, šiandien nėra tikrų priemonių šitą kontakto potencialą eliminuoti, ir šitam potencialui apskaityti vartojamos įvairios formulės tiksliai galioja tik praskiestiems tirpalams. Taigi nėra kalbos apie pakankamą tikslumą skaičių $\frac{dE}{dT}$, gautų šituo metodu.

Imant iš galvaninės celės srovę arba leidžiant ją per galvaninę celę, elektrodų ir elektrolitų kontakto vietoje pasireiškia temperatūros pakilimas arba temperatūros kritimas. Tai yra Peltjer'o efektas. Taigi galima tiesioginiai išmatuoti šitas temperatūros variacijas ir tokiu būdu surasti slaptą elektrodinio proceso šilimą L (absorbuotą arba atpalaiduotą) ir apskaityti elektrodinio proceso $\frac{dE}{dT}$ pagal lygtį $L = \nu F \frac{dE}{dT}$ (čia ν reiškia elektrodo metalo arba jo ionų valentingumą, o F=96500 kulonų). Šituo metodu pirmutinis matavo atskirų elektrodų temperatūrinius koeficientus prancūzų fizikas Bouty, vartodamas elektrodais du jautrius termometrus, kurių rezervuarai elektrolitiniu būdu buvo apkloti metalo sluoksniu (sakysime, vieno termometro rezervuaras buvo apklotas cinko sluoksniu, antrojo vario sluoksniu ir pan.). Vadinasi, Bouty tiesioginiai matavo temperatūros variacijas elektrodų ir elektrolito kontakto vietoje, imant srovę iš galvaninės celės arba leidžiant srovę per galvaninę celę. Šitie matavimai buvo atlikti 1879—81 metais.*)

Pastaraisiais laikais matavo Peltjero efektą Bouty metodu Rygos Universiteto fiziko-chemikas Bružs, prašalinęs kiek galima to metodo netikslumus. Bružs vartojo metalų plokšteles kaipo elektrodus, bet tokių elektrodų temperatūros pakilimą

*) Bouty, Journ. de Physique, *8*, 289—341, 1879; *9*, 306, 1880; *10*, 240, 1881.

arba kritimą matavo jo paties sukonstruoto termoelemento pagalba, kuris buvo glaudžiame kontakte su elektrodais.**)

Dar yra trečias metodas atskiro elektrodo dydžiui $\frac{dE}{dT}$ išmatuoti. Imama du stiklo cilinderiai. Abudu jie užpildomi tuo pačiu elektrolitu, sakysime, $ZnSO_4$ tam tikros koncentracijos tirpalu ir į abudu tuos tirpalus įkišami cinko elektrodai plokštelių arba stiebų pavidalu (cinkas turi būti chemiškai tyras; už vis geriau vartoti elektrodu platinos plokštelę, apklotą elektrolitiniu cinku). Abudu cilinderiai sujungiami sifoniniu stiklo vamzdžiu. Paskum vienas iš tų cilinderių įleidžiamas į termostatą aukštesnės temperatūros t_1, o antras į termostatą žemesnės temperatūros t_2 ir matuojamas to paties elektrodo potencialų skirtumas. Žodžiu, mes čia turime celę

$$\underset{t_1}{Zn \,\Big|\, \begin{matrix} ZnSO_4 \\ \text{tirpalas} \end{matrix} \,\Big\|\, \begin{matrix} ZnSO_4 \\ \text{tirpalas} \end{matrix} \,\Big|\, Zn,}_{t_2}$$

sudarytą iš tų pačių elektrodų ir tų pačių tirpalų, ir potencialų skirtumas pasireiškia tik todėl, kad abidvi celės pusės nėra tos pačios temperatūros. Vadinasi, padalinus išmatuotą potencialų skirtumą (išmatuotą elektrovaros jėgą) į temperatūrų skirtumą, gaunamą elektrodo temperatūrinis koeficientas $\frac{dE}{dT}$ Šitas metodas tikslesnis kaip Bouty metodas, bet ir čia tenka skaitytis su Sorreto efektu, t. y., su koncentracijos pasikeitimais dėl susiduriančio temperatūros gradiento ir su kontakto potencialu, kad ir labai mažu dviejų tos pačios rūšies ir tos pačios koncentracijos, bet skirtingos temperatūros elektrolitų tirpalų kontakto vietoje. Aplamai čia tenka skaitytis su termojėgomis, kurios pasireiškia tarp nevienodos temperatūros elektrolito sluoksnių. Bet visus paminėtus čia efektus galima ignoruoti, jeigu vartoti pakankamai praskiestus elektrolitų tirpalus, sakysime, ne stipresnius kaip 0,01 M.

Paminėsime dar, kad Bouty metodu ir trečiuoju metodu matavo dar dydžius $\frac{dE}{dT}$ atskiriems elektrodams 1885—1889

**) B. Bružs, Zeitschr. Physik. Chemie, *146*, 360, 1930.

metais Chruščiovas ir Sitnikovas*), Gockelis**) ir Jahnas. Kauno Universiteto fizinės chemijos laboratorijoje, ruošdami diplominius darbus, panašius matavimus trečiuoju metodu atliko 1928 metais ir 1931 metais vyresnysis laborantas S. Slavinskas ir studentas A. Gaidys. Galop 1931 metais Brünno vokiškos politechnikos laboratorijoje p. R. Burian***) trečiuoju metodu matavo dydžius $\frac{dE}{dT}$ vario ir sidabro elektrodams įvairiomis tų metalų druskų tirpalų kncentracijomis. P. Burianas žymiai patobulino šitą trečiąjį metodą ir todėl jo aparatūra ir jo matavimai pasižymi dideliu tikslumu. Burianas įrodė, kad tirpalams koncentracijų 0,01 M ir silpniems tikrai galima ignoruoti anksčiau paminėtą Sorreto efektą ir termo jėgas tarp nevienodos temperatūros elektrolito sluoksnių. Todėl Burianas iš vario ir sidabro temperatūrinių koeficientų, išmatuotų tų metalų druskų tirpalams 0,01 M koncentracijos apskaitė tų dviejų metalų normalinių potencialų temperatūrinius koeficientus pagal formulę,

$$\frac{dE}{dT} = \frac{dE_0}{dT} + \frac{R}{\nu F} \ln \alpha C,$$

kuri gaunama diferencijuojant Nernsto formulę elektriškam potencialui $E = E_0 + \frac{RT}{\nu F} \ln \alpha C$.

Čia E reiškia išmatuotą potencialą koncentracijai elektrolito C, o E_0 normalinį potencialą. $\frac{dE}{dT}$ ir $\frac{dE_0}{dT}$ reiškia išmatuotą potencialo temperatūrinį koeficientą ir apskaitytą normalinio potencialo temperatūrinį koeficientą. α reiškia termodinaminį metalo ionų aktingumo koeficientą.

Bet šita suprastinta lygtis dydžiui dE/dT tinka tik tirpalams 0,01 M ir silpnesniems. Stipresniems tirpalams tinka lygtis

$$\frac{dE}{dT} = \frac{dE_0}{dT} + \frac{R}{\nu F} \ln \alpha C + \frac{RT}{\nu F} \frac{d \ln \alpha}{dT} + \frac{RT}{\nu F} \frac{d \ln \alpha}{dC},$$

---

*) Chroustschoff et Sitnikoff, C. R. *108*, 937, 1889.

**) Gockel, Wied. Annal. *24*, 634, 1885.

***) R. Burian, Zeitschr. f. Elektroch. B. 37, Nr. 5, 238, 1931.

kuri kaip tik ir gaunama diferencijuojant Nernsto lygtį elektriškam potencialui. Paskutinis šios lygties narys galima ignoruoti. Bet priešpaskutinis narys negali būti atmestas tirpalams, stipresniems už 0,01 M. Tam nariui apskaityti reikia žinoti, kaip keičiasi aktingumo koeficientas α su temperatūra.

Atskirų elektrodų procesai yra paprasčiausios ionizacijos reakcijos, išreiškiamos lygtimis:

$$Ag \rightarrow Ag^{+} + e \text{ arba}$$

$$Cu \rightarrow Cu^{++} + 2e \text{ arba}$$

$$\tfrac{1}{2}Cl_2 + e \rightarrow Cl^{-} \text{ ir pan.}$$

Šitose lygtyse e reiškia elektrono gr. atomą, nes paprasčiausis ionizacijos procesas yra vieno, dviejų arba trijų elektronų atsipalaidavimas nuo neitralaus atomo arba prisijungimas prie neitralaus atomo. Taigi atskirų elektrodų temperatūriniai koeficientai yra ionizacijos potencialų arba paprasčiausių ionizacijos reakcijų temperatūriniai koeficientai.

II-oje lentelėje sutraukti kai kurių ionizacijos potencialų temperatūriniai koeficientai $\frac{dE}{dT}$. Šitos lentelės pirmoje skiltyje paduotos ioninės reakcijos, antroje skiltyje įvairių autorių ir įvairiais laikais išmatuoti tų ioninių reakcjų dydžiai $\frac{dE}{dT}$, trečioje, ketvirtoje ir penktoje skiltyse tie patys dydžiai $\frac{dE}{dT}$, apskaityti pagal Gibbso - Helmholtzo lygtį, iš absoliutinių elementų ir jų ionų entropių ir iš reliatyvių ionų entropių. Matavimai visur atlikti su atitinkamų druskų koncentracijomis nuo 1 M iki 0,1 M ir temperatūromis nuo 18° iki 60°C., o apskaitymai padaryti atitinkamų ionų normalinėmis (molinėmis) koncentracijomis ir temperatūra 25°C.

Pastabos prie II lentelės.

1) Apskaitymams dE/dT pagal Gibbso-Helmholtzo lygtį ionizacijos šilimos visur paimtos iš W. Ostwald, Lehrbuch d. Allgem. Chemie, II, 955.

II lentelė

Eilės Nr.	Ioninė reakcija	dE / dT išmatuotas	dE / dT apyskaitytas		
			pagal Gibbso-Helmholtzo lygtį	iš absoliut'nių entropių	iš entropių priėmus $S^0_{H+} = 0$
1	$^1/_2 H_2 \rightarrow H^+ + e$	+ 0,00087 Kolthoff + 0,00053 Tekelenburg + 0,00057 Smale + 0,00060 Slavinskas + 0,00060 Gaidys Vidut. + 0,00064	+ 0,00085	+ 0,00065	+ 0,00053
2	$Cl^- \rightarrow {}^1/_2 Cl_2 + e$	— 0,00060 Slavinskas	— 0,0003	— 0,00049	— 0,00065
3	$HgCl + e \rightarrow Cl^- + Hg$	—	— 0,0003	— 0,00042	— 0,00026
4	$Na \rightarrow Na^+ + e$	— 0,0003 Gaidys	+ 0,000065	— 0,00012	— 0,00027
5	$Ag \rightarrow Ag^+ + e$	— 0,00038 Slavinskas — 0,00042 Burian	— 0,00024	— 0,00026	— 0,00040
6	$Cd \rightarrow Cd^{++} + 2e$	+ 0,00050 Bouty Gockel	+ 0,00080	+ 0,00056	+ 0,00041
7	$Cu \rightarrow Cu^{++} + 2e$	+ 0,00069 Slavinskas + 0,00067 Burian	+ 0,00079	+ 0,00069	+ 0,00054
8	$Zn \rightarrow Zn^{++} + 2e$	+ 0,00070 Bouty + 0,00067 Slavinskas	+ 0,00067	+ 0,00074	+ 0,00059
9	$Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e$	—	+ 0,00092	+ 0,00063	+ 0,00048
10	$Sn \rightarrow Sn^{++} + 2e$	+ 0,00058 Gaidys	+ 0,00057	+ 0,00053	+ 0,00038
11	$Pb \rightarrow Pb^{++} + 2e$	+ 0,00030 Gaidys	+ 0,00042	+ 0,00027	+ 0,00012
12	$Al \rightarrow Al^{+++} + 3e$	+ 0,00090 Gaidys	+ 0,00104	+ 0,00098	+ 0,00083
13	$Fe \rightarrow Fe^{+++} + 3e$	—	—	+ 0,00101	+ 0,00087

2) Ketvirtosios ir penktosios skilčių skaičiai gauti pasirėmus absoliutinėmis elementų entropėmis (žiūr. toliau III lentelę) ir ionų entropėmis (žiūr. toliau IV lentelę).

3) H_2 ionizacijos dE/dT apskaitytas pagal Gibbso-Helmholtzo lygtį, priėmus H ionizacijos šilimą 2300 Joulių, išeina +0,00085, žymiai didesnis kaip iš absoliutinių entropių apskaitytas. Dėl to tenka pastebėti, kad H elektrodo dE/dT matavimų vaisiai žymiai skiriasi. Taip, Kolthoffas ir Tekelenburgas*) randa normaliniam H potencialui dE/dT = +0,00087; Jones ir Lewis**) nustato skaičių +0,000678; Smale***) +0,00053, Slavinskas +0,00057 ir Gaidys +0,00060. Vidurkis iš šitų skaičių išeina +0,00065, vadinasi, toks pat, kaip apskaitytas iš absoliutinių entropių.

4) Slavinskas ir Gaidys išmatavo kai kurių elektrodų dE/dT Kauno Universiteto Fizinės chemijos laboratorijoje, ruošdami diplominius darbus. Jųjų gauti skaičiai įtraukti į II lentelę todėl, kad sutinka su kitų autorių matavimais ir su apskaitymais.

5) Trečiajai lentelės reakcijai entropės atmainai apskaityti absoliutinė kieto kalomelio entropė paimta S_{HgCl} = 23,2 iš W. F. Giauque and R. Wiebe „The Entropy of Hydrogen Chloride", Journ. Amer. Chem. Soc., *50*, 1, pusl. 121, 1928.

6) Na ionizacijai — ketvirta lentelės reakcija — dydis dE/dT apskaitytas pagal Gibbso-Helmholtzo lygtį, priėmus ionizacijos šilimą 237000 joulių (Ostwald). Gauta priešingo ženklo ir žymiai mažesnis skaičius negu apskaitant šitą dydį iš absoliutinių entropių. Tenka manyti, kad ionizacijos šilima Na duota Ostwaldo per didelė. Gaidys surado dE/dT Na matuodamas įvairiomis temperatūromis elektrovaros jėgą celių:

1) Na	Etylamin sot. NaJ	Na — amalgama 0,206 %				
2) Na — amalgama 0,206 %	NaOH 0,2M	NaCl 0,2M	KCl,Hg_2Cl_2 0,2M	Hg		

*) J. M. Kolthoff and F. Tekelenburg, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, *46*, 18, 1927.

**) C. M. Jones and Mc. C. Lewis, Journ. Chem. Soc. London, *117*, 1120, 1920.

***) F. J. Smale, Zeitschrif. Physik. Chem. *14*, 613, 1894.

Tuo būdu Gaidys gavo dE/dT —0,0003, 0,2 M NaOH tirpalui. Pagal lygtį $\frac{dE_0}{dT} = \frac{dE}{dT} - \frac{R}{F} \ln\alpha C - \frac{RT}{F} \frac{d\ln\alpha}{dT}$ apskaitoma $\frac{dE_0}{dT}$ standartiniam Na^+ tirpalui, imant $\alpha = 0{,}75$ (Na^+ aktingumo koeficientas 0,2M NaOH tirpale iš Lewis - Randall, Thermodynamik, pusl. 329). Gauname $\frac{dE_0}{dT} = -0{,}0003 - 0{,}0002 \lg 0{,}75.0{,}2 = -0{,}0003 + 0{,}00016 =$ $= -0{,}00014$. Šitas skaičius neblogai sudera su —0,00012 gautu iš absoliutinių entropių. Apskaitant atmestas narys $\frac{RT}{F} \frac{d\ln\alpha}{dT} = 0{,}0595 \frac{d\ln\alpha}{dT}$ todėl kad $\frac{d\ln\alpha}{dT}$ apskaityti nėra davinių. Kadangi dE/dT natriui neigiamas dydis, tai ir $\frac{d\ln\alpha}{dT}$ turi būti neigiamas ir todėl atsižvelgiant į narį $\frac{RT}{F} \cdot \frac{d\ln\alpha}{dT}$ būtų išėjęs mažesnis skaičius už —0,00014.

7) Dėl II lentelės penktos reakcijos tenka pasakyti, kad ir Buriano ir Slavinsko matavimai atlikti su 0,1 M $AgNO_3$ tirpalu. Vidutiniškai išeina $dE/dT = -0{,}00040$. Apskaitome dydį $\frac{dE_0}{dT}$ standartiniam Ag^+ tirpalui pagal lygtį:

$$\frac{dE_0}{dT} = \frac{dE}{dT} - \frac{R}{F} \ln\alpha C - \frac{RT}{F} \frac{d\ln\alpha}{dT},$$

priimdami 0,1 M $AgNO_3$ tirpalui Ag^+ aktingumo koeficientą $\alpha = 0{,}770$ ir $\frac{d\ln\alpha}{dT} = +0{,}00085$. Gauname

$dE_0/dT = -0{,}00040 - 0{,}0002 \lg 0{,}077 - 0{,}0595.0{,}00085 =$ $= -0{,}00025$, o iš absoliutinių entropių išeina —0,00026. Vadinasi, matavimų ir apskaitymų vaisiai gerai sudera (Ag^+ aktingumo koeficientas 0,1 M $AgNO_3$ tirpalui paimtas iš Lewis-Randall, Thermodynamik, puslap. 329,0 $\frac{d\ln\alpha}{dT} = +0{,}00085$ paimtas iš jau cituoto Buriano darbo, Zeitschr. f. Elektroch. Bd. 37, N 5, pusl. 248, 1931).

8) Dėl 7-tos reakcijos: Slavinskas matavo $\frac{dE}{dT}$ variui 1 M $CuSO_4$ tirpalui, o Buriano skaičius galioja standartiniam Cu^{++} tirpalui. Įdomus sutapimas.

9) Dėl 8-tos reakcijos: matavimai liečia 1 M $ZnSO_4$ (Bouty) ir 1 M $ZnCl_2$ (Slavinskas) tirpalus.

10) Dėl 10-tos reakcijos: Gaidžio matavimai liečia sotų $SnCl_2$ tirpalą.

11) Dėl 11-tos reakcijos: Gaidžio matavimai galioja $Pb(NO_3)_2$ tirpalams nuo sotumo iki 0,01 M. Išeina tas pats dE/dT vidutin. = +0,00030.

12) Dėl 12-tos reakcijos: Gaidžio matavimai liečia $AlCl_3$ tirpalus nuo sotumo iki 0,1 M $AlCl_3$.

Al iono entropė (12 lentelės reakcija) $S_{Al^{+++}} = -70{,}9$ paimta iš „Heat Capacity and Entropy of Cesium Alum.", W. M. Latimer and B. S. Greensfelder, Journ. Amer. Chem. Soc., *50*, 8, pusl. 2211, 1928.

Kai dėl Al normalinio potencialo, tai ką tik paminėti autoriai mano, kad tasai potencialas yra lygus 1,69 voltų. Heyrovskis randa 1,337 voltų. Apskaitydamas Al dE/dT pagal Gibbso - Helmholtzo lygtį aš pavartojau Al normaliniam potencialui dydį 1,4 voltų. Tokį dydį gavo mano laboratorijoje Daugaravičiūtė, atlikdama diplominį darbą. Ji išmatavo celės

Al — amalgama sotus	$AlCl_3$ 1 M	KCl 1 M	Hg_2Cl_2	Hg

elektrovaros jėgą ir apskaitė sočios Al amalgamos potencialą. Tokios sočios Al amalgamos potencialas nesiskiria nuo metalo Al potencialo.

13) Tenka pabrėžti, kad iš absoliutinių elementų ir ionų entropių apskaityti dydžiai dE/dT (II lentelės 4 skiltis) geriau sudera su išmotuotais dE/dT, negu 5 skilties skaičiai, gauti pasirėmus reliatyvėmis ionų entropėmis.

Ir šita lentelė rodo ryšių tarp dydžio $\frac{dE}{dT}$ ir elektrovalentingumo, būtent, vienvalenčiams ionams dydis $\frac{dE}{dT}$ vidutiniškai ir apytikriai išeina 0,0003, dvivalenčiams 0,0006 ir trivalenčiams 0,0009. Keturvalenčių ionų susidarymas yra labai re-

tas atsitikimas ir, be to, nėra ir tokios ionizacijos matavimų. Vadinasi, vienvalenčių, dvivalenčių ir trivalenčių sistemų temperatūriniai koeficientai santykiauja apytikriai kaip 1:2:3, skaitant iono 1 gr. ekvivalentui. Išimtį, tarytum, sudaro vienvalenčiai vandenilio, chloro ir natrio ionai ir dvivalenčiai švino ionai. Atidedant kol kas šitų išimčių klausimą, tenka konstatuoti, kad ionizacijos reakcijų srityje ir tirpaluose ir paprastomis temperatūromis dydžiai $\frac{dE}{dT}$ reiškia tokią pat pereinamybę nuo elektrovalentingumo, kaip ir anksčiau cituotuose Čepinskio ir Weberio matavimuose aukštomis temperatūromis.

Į šiuos paprastus santykius mano buvo atkreipta dėmesio dar prieš 34 metus. Darydamas tuomet išvadas iš savo matavimų ir sugretindamas tuos matavimus su labai anuomet neskailingais dydžio $\frac{dE}{dT}$ matavimais paprastomis temperatūromis ir tirpaluose, aš pareiškiau tokią nuomonę (žiūr. mano jau cituoto darbo puslap. 281):

„Ferner folgt aus den hier erörterten Messungen eine regelmässige Beziehung zwischen dem Temperaturkoëffizienten bzw. der Entropie und der chemischen und physikalischen Zusammensetzung der Halogenverbindungen der Schwermetalle, was auch dem in Lösungen aufgedeckten Verhalten entspricht."

Nei Lorenz'as, nei Weber'is nesusidomėjo šituo faktu. Tik vienoj savo darbo vietoje (anksčiau cituotas Weberio darbas, puslap. 340—341) Weberis matomai atsižvelgė į šitą faktą, nes išmatavęs dydį $\frac{dE}{dT}$ AgBr poliarizacijai, būtent —0,0005, Weberis sako, kad tasai dydis dėl AgBr išėjo perdidelis ir labiau atitinka dvivalentės druskos, pav., $PbBr_2$, dydį. Reikia pasakyti, kad Lorenz'ui ir Weber'iui anais laikais labiau rūpėjo kiti klausimai, surišti su sunkiųjų metalų halogeninių druskų elektrolizu, ir todėl jiedu domėjosi dydžiu $\frac{dE}{dT}$ tik tiek, kiek tas dydis buvo jiems reikalingas iš poliarizacijos elektrovaros jėgos reakcijos šilimai aukštomis temperatūromis apskaityti, pasirėmus Gibbs'o - Helmholtz'o lygtimi. Bet ir pastaraisiais laikais, kada jau susikaupė daugiau matavimų šitoje srityje,

nė vienas iš tyrinėtojų iki šiol nerado reikalo paminėti arba pabrėžti konstitucinį dydžio $\frac{dE}{dT}$ pobūdį, o vienok II-ra lentelė aiškiai rodo dydžio $\frac{dE}{dT}$ pareinamybę nuo sistemos elektrovalentingumo.

Anais laikais medžiagos elektriška teorija buvo ką tik gimusi, o apie III-jį termodinamikos principą ir absoliutinę entropę nieko nebuvo girdėti. Todėl ir aš, negalėdamas tinkamai interpretuoti dydžio $\frac{dE}{dT}$ pareinamybę nuo elektrovalentingumo, šituo klausimu daugiau ir nebeužsiėmiau.

Kaip jau anksčiau pasakyta, dydžiai $\frac{dE}{dT}$ galima apskaityti pagal Gibbs'o - Helmholtz'o lygtį (lygtis 8), jeigu išmatuota ioninės reakcijos elektrovaros jėga ir kalorimetru nustatyta tos reakcijos šilima. II-os lentelės trečioje skiltyje paduoti taip apskaityti dydžiai.

Tos pačios lentelės ketvirtoje skiltyje dydžiai $\frac{dE}{dT}$ apskaityti iš absoliutinių entropių elemento, ionų ir elektrono.

Nernstas ir jo bendradarbiai, matuodami dydį $\frac{dE}{dT}$ kai kurioms galvaninėms celėms, sudarytoms iš kondensuotų sistemų (vadinasi, tokioms celėms, kurių reakcijose nedalyvauja dujos), pastebėjo, kad tasai dydis puolant temperatūrai mažėja ir dažnai pasiekia vertę 0. Bet tai reiškia, kad tada ir dydis $\frac{d(\triangle F)}{dT}$ irgi pasiekia vertę 0 ir tokiais atsitikimais galvaninėms celėms galioja Berthelot'o - Thomsen'o taisyklė (kitaip sakant, tokiais atsitikimais elektriška energija, gauta iš celės, yra lygi tos celės reakcijos šilimai). Taigi Nernstas, norėdamas įrodyti, kad Berthelot - Thomsen'o taisyklė galioja kondensuotoms sistemoms bent žemesnėmis temperatūromis, užsiėmė su savo bendradarbiais metalų ir kai kurių jų druskų šilimos talpumo matavimais žemomis temperatūromis ir įsitikino, kad dar toli nepasiekus absoliutinio nulio temperatūros, kai kurių

kietų kristališkų kūnų lyginamoji šilima virsta nuliu. Bet tada $\frac{dU}{dT} = C'_p - C''_p = O$. Čia C'_p reiškia reaguojančių medžiagų šilimos talpumą, o C''_p reakcijos produktų šilimos talpumą. Taigi, sistemos vidaus energijos U temperatūrinis koeficientas darosi lygus nuliui. Pasirėmęs paminėtais čia matavimais Nernstas priėjo išvados, kad visokioms kondensuotoms sistemoms galioja lygtis

$$\lim \left[\frac{d(\triangle F)}{dT}\right] = \lim \left[\frac{d(\triangle H)}{dT}\right] = O.$$

Vadinasi, tiek laisvos energijos temperatūrinis koeficientas, tiek vidaus energijos arba šilimos tūrinio temperatūrinis koeficientas krintant temperatūrai artinasi prie nulio ir dažnai pasiekia vertę 0 dar toli nuo absoliutinio nulio temperatūros. Šita išvada, paskelbta 1906 metais, žinoma kaipo Nernst'o šilimos teorema.

Bet jeigu kieto kristališko kūno lyginamoji šilima virsta nuliu pasiekus absoliutinio nulio temperatūrą, tai ir to kūno entropė virsta 0 tomis pat sąlygomis, nes

$$dS = \frac{dQ}{T} = C_p \cdot \frac{dT}{T} \text{ ir } \int dS = S = \int C_p \cdot \frac{dT}{T}.$$

Antra vertus, jeigu kurios nors medžiagos vienos kristališkos formos absoliutinio 0 temperatūra $S = 0$, tai tas pats galioja ir kitai tos medžiagos kristališkai formai, nes perėjimui vienos formos į antrą bet kuria temperatūra galioja Gibbs'o-Helmholtz'o lygtis

$$\triangle F_0 = \triangle H_0 + T \frac{d(\triangle F)}{dT} = \triangle H_0 - T\triangle S.$$

Bet einant Nernst'o šilimos teorema absoliutinio nulio temperatūra $\frac{d(\triangle F)}{dT} = 0$, todėl ir $-\triangle S = 0$. Vadinasi, absoliutinio 0 temperatūra nėra jokios entropės atmainos, pereinant iš vienos kristališkos formos į kitą ir todėl jeigu vienos kristališkos formos absoliutinio 0 temperatūra entropė $S = 0$, tai ir kitos formos $S = 0$. Šituo keliu prieita prie išvados, kad

entropė visų tikrai kietų kūnų, t. y. kristališkų kūnų, absoliutinio 0 temperatūra yra 0. Tai yra Nernst'o šilimos teorema Planck'o redakcijoje. Taip išreikšta Nernst'o šilimos teorema žinoma kaipo III termodinamikos principas. Iš viso to išeina, kad kietų kristališkų kūnų absoliutinė entropė yra teigiamas dydis, kuris gali būti nustatytas pasirėmus lyginamosios šilimos matavimais įvairiomis temperatūromis. Taigi funkcijai S galima nustatyti absoliutinę vertę ir tuo ta funkcija S skiriasi nuo kitų termodinaminių funkcijų kaip U, H, F. Vadinasi, žeminant temperatūrą, galima iš kūno išvaryti entropę, nelyginant kaip iš tirpalo vandenį ledo pavidalu.

III termodinamikos principas neįrodytas dėl tokių kietų kūnų, kaip stiklas, kurie yra panašūs labai klampiam skystimui.

Pastaraisiais laikais atlikta daug įvairių medžiagų lyginamosios šilimos matavimų įvairiomis, ypač labai žemomis temperatūromis ir pasirėmus tokiais matavimais nustatyta absoliutinė entropė S beveik visiems elementams ir kai kuriems jų junginiams. Aišku, kad pasirėmus lygtimi $S = \int C_p \cdot \frac{dT}{T}$ galima bet kuriam elementui surasti jo absoliutinę entropę, reikia tik žinoti, kaip keičiasi lyginamoji šilima įvairiuose temperatūros intervaluose. Kur galima išreikšti tam tikra lygtimi šilimos talpumą kaipo temperatūros funkciją, ten analytiniai galima surasti šitą integralą, o kur tokios lygties nėra, tai integralas surandamas grafiškai, atidedant abscisėmis temperatūros skirtumus dT, o ordinatėmis dydį $\frac{C_p}{T}$. Nupiešta kreivė apima tam tikrą plotą dviejų temperatūrų T_1 ir T_2 ribose. Tasai plotas ir duoda ieškomą integralą. Jeigu kalbamame temperatūros intervale įvyksta fizinio stovio atmaina, sakysime, perėjimas iš kietos būklės į skystą būklę, tai prie entropės apskaitytos ligi tirpimo taško, pridedama medžiagos slapta šilima, padalinta į tirpimo absoliutinę temperatūrą, t. y. pridedama entropės atmaina pereinant iš kietos būklės į skystą.

Be to, Sackur'o*) termodinaminiai išvestos lygtys tobulių dujų, tiek vienatominių, tiek ir dviatominių, absoliutinei entropei apskaityti. Vienatominėms tobulioms dujoms Sackur'as

*) Lewis - Randall, Thermodynamik, pusl. 417—419.

duoda tokią lygtį: $S = R \ln (T^{3/2} A^{3/2} V.3{,}252.10^{-3})$. Pakeitus lygtyje tūrį V spaudimu P, gaunama $S = R \ln \left(\frac{T^{3/2} A^{3/2}}{P}\right) - 2{,}63$ Šitoje lygtyje A reiškia dujų atominį svorį ir T absoliutinę temperatūrą. Taigi šitos lygties pagelba galima bet kuriai temperatūrai apskaityti absoliutinę vienatominių dujų entropę.

Galop priėmus P = 1 atmosfera temperatūra 0°C ir T = 298° gauname vienatominių dujų absoliutinei entropei nurodyta čia temperatūra tokią lygtį:

$$S^0_{298} = {}^3/_2 R \ln A + 25{,}7.$$

Elektrono masė $m = 9.10^{-28}$. Taigi elektrono atominis svoris (gr. atomas) $A = 9.10^{-28}.6{,}06.10^{23} = 0{,}000544$. Todėl elektroninės medžiagos (elektriškų dujų) absoliutinė entropė temperatūra 298° $S^0_{298} = {}^3/_2 R \ln 0{,}000544 + 25{,}7 = 3{,}28$ kalorijų.

Dviatominėms dujoms galioja temperatūra 298° panaši lygtis: $S^0_{298} = {}^3/_2 R \ln (A_1 A_2) + 31$. Čia A_1 ir A_2 reiškia sudarančių dujas elementų atominius svorius.

III-oje lentelėje*) paduotos kai kurių dujiškų skystų ir kietų elementarinių kūnų absoliutinės entropės, nustatytos arba apskaitytos trumpai čia paminėtais būdais.

III lentelė.

	S^0_{298}		
Elektra (e, dujos)	3,28	kalor.	
Vandenilis ($\frac{1}{2}H_2$)	14,72	„	(molek.)
Vandenilis (H)	25,72	„	(atom.)
Natris	12,2	„	
Natris (dujos)	35,06	„	
Aliuminis	6,82	„	
Chloras ($\frac{1}{2}Cl_2$, dujos)	26,3	„	(molek.)
Chloras (Cl, dujos)	36,35	„	(atom.)
Kalis	16,6	„	
Kalis (dujos)	36,63	„	
Geležis	6,71	„	

*) Žiūr. Lewis - Randall, Thermodynamik, pusl. 425.

Varis	8,18	„	
Cinkas	9,83	„	
Cinkas (dujos)	38,17	„	
Bromas ($\frac{1}{2}Br_2$, skystas)	16,3	„	
Bromas ($\frac{1}{2}Br_2$, dujos)	27,7	„	(molek.)
Bromas (Br, dujos)	38,77	„	(atom).
Sidabras	10,25	„	
Kadmis	11,80	„	
Kadmis (dujos)	39,79	„	
Alavas (baltas)	11,7	„	
Jodas ($\frac{1}{2}J_2$, kietas)	13,3	„	
Jodas ($\frac{1}{2}J_2$, dujos)	30,9	„	(molek.)
Jodas (J, dujos)	40,15	„	(atom.)
Gyvsidabris (skystas)	17,8	„	
Gyvsidabris (dujos)	41,51	„	
Švinas	15,53	„	

Pastaraisiais laikais buvo dėta pastangų nustatyti ir ionų bent reliatyvę entropę, priėmus vandenilio ionų entropę už 0. Čia visų pirma tenka pažymėti amerikiečių Latimer'io ir Buffington'o*) darbus apie ionų entropę vandens tirpaluose. Jiedu nustato ionų entropę vienmoliniams idealiniams arba standartiniams tirpalams. Tai yra tokie tirpalai, kada vienas iono molis randasi viename vandens kilograme, bet taip, kad tokiems tirpalams galima taikinti tobulųjų dujų dėsnius. Tokie tirpalai pasižymi ta pačia parcialine moline šilima kaip ir be galo praskiesti tirpalai. Paimsime, pavyzdžiui, tokį smarkiai praskiestą tirpalą HCl, kuris tada visai disociuotas. Taigi tokio tirpalo entropė yra suma vandenilio ir chloro ionų entropių. Antra vertus, tokio tirpalo entropė yra lygi dujiško HCl entropei + šito dujiškio HCl tirpimo šitam dideliam vandens kieky entropė. Šitas paskutinis dydis surandamas padalinus HCl tirpimo šilimą į absoliutinę tirpalo temperatūrą, o dujiško HCl entropė apskaitoma pagal anksčiau duotą Sackuro lygtį dviato-

*) Wendell M. Latimer and Ralph M. Buffington, Journ. Amer. Chem. Soc. *48*, 9, pusl. 2297, 1926 m.

Latimer, Ibid. *48*, pusl. 1234, 1926 m.

minėms dujoms. Taigi apskaitymui chloro ionų entropės Latimer'is ir Buffington'as naudojasi lygtimi

$$S_{H+} + S_{Cl-} = S_{HCl\ (dujos)} + S_{HCl\ (tirpimo)}$$

Priėmus $S_{H+} = 0$, chloro iono entropė bus lygi dujiško HCl entropei + tirpimo entropė. Panašiai surandamos bromo ir jodo ionų entropės.

Panašiai Latimer'is ir Buffington'as apskaito ir metalų ionams reliatyvę entropę naudodamiesi lygtimi

$$S_{Me++} = S_{Me} + S_{Me++\ (dujos)} - S_{Me++\ (dujiško\ iono\ tirpimo\ entropė)}$$

Kadangi dujiško iono tirpimo entropė dideliam vandens kieky yra žymiai didesnė kaip dujiško metališko iono entropė, tai dažnai, ypač daugiavalentiems metalams, metališko iono entropė tirpale išeina su neigiamu ženklu.

Be to, metališko iono absoliutinė entropė tirpale galima surasti iš metalo ionizacijos potencialo temperatūrinio koeficiento. Ionizacijos reakcijos Me—e = Me+ entropės atmaina

$$\triangle S = F\frac{dE}{dT} = S_{M_e} - S_e - S_{Me+,\ aq},$$

iš kur seka $S_{Me+,\ aq} = S_{Me} - S_e - \triangle S$. O aplamai metališkų ionų entropės tirpaluose Latimer'is ir Buffington'as nustatė pasirėmę vandenilio metalais pakaitos šilima, priėmus $S_{H+} = 0$. Todėl skirtumas tarp metališko iono tirpale absoliutiškos entropės, apskaitytos iš ionizacijos potencialo temperatūrinio koeficiento, ir Latimer'io ir Buffington'o surastos reliatyvės to paties iono entropės yra ne kas kita, kaip vandenilio iono tirpale absoliutinė entropė S_{H+}. Burian'as jau cituotame darbe taip ir nustato šitą dydį S_{H+}. Pavyzdžiui, iš sidabro ionizacijos potencialo temperatūrinio koeficiento Burian'as suranda absoliutinę entropę $S_{Ag+,\ aq} = +12{,}63$, o Latimer'is ir Buffington'as suranda tam pačiam ionui reliatyvę entropę +16,3. Taigi

$$S_{H+} = 12{,}63—16{,}3 = —3{,}67 \text{ kalorijų.}$$

Arba iš vario ionizacijos potencialo temperatūrinio koeficiento Burian'as suranda vario iono absoliutinę entropę $S_{Cu++,\ aq} =$

= —29,3, o Latimer'is ir Buffington'as savo metodu tam pačiam ionui nustato entropę —23,2. Kadangi vienas vario gr. ionas yra ekvivalentingas dviem vandenilio gr. ionams, tai $2S_{H+} = -29,3-(-23,2) = -6,10$, iš kur seka $S_{H+} = -3,05$. Be to, iš kai kurių termo-celių matavimų Eastman*) surado absoliut. Cl^- entropę $S_{Cl^-} = +18,3$, o Buffington'as ir Latimer'is tam pačiam ionui nustatė reliatyvę entropę +14,7. Taigi iš čia $S_{H^+} = 14,7-18,3 = -3,6$ kal/grad. Iš šitų trijų skaičių vidurkis $S_{H^+} = -3,44$.

Taigi pridėjus prie Latimer'io ir Buffington'o reliatyvių entropių metalų ionams —3,44, jeigu metalas vienvalentis, arba —2.3,44, jeigu metalas dvivalentis ir pan., gaunama absoliutiškos metalų ionų entropės idealiniems arba standartiniems tų ionų tirpalams, o Cl^-, Br^- ir J- ionams absoliutinė entropė gaunama atėmus S_{H+} nuo Buffington'o ir Latimer'io tiems ionams surastų entropių.

IV lentelė duoda kai kurių kationų ir anionų entropes idealiniems tų ionų tirpalams pagal Latimer'io ir Buffington'o metodą ir greta absoliutinės entropės, pataisant Latimer'io ir Buffington'o skaičius, kaip pasakyta.

IV lentelė.*)

	Latimer-Buffington	Absoliut. entropė
H^+	0,0 kalor.	— 3,44 kalor.
Ag^+	+16,3 „	+12,86 „
Na^+	+15,1 „	+11,66 „
K^+	+22,0 „	+18,56 „
Cl^-	+14,86 „	+18,30 „
Br^-	+20,6 „	+24,06 „
J^-	+27,1 „	+30,54 „
Fe^{++}	—21,8 „	—28,68 „
Zn^{++}	—23,9 „	—30,78 „
Cu^{++}	—23,2 „	—30,08 „
Cd^{++}	—13,6 „	—20,48 „
Pb^{++}	+ 3,3 „	— 3,58 „
Sn^{++}	—12,2 „	—19,08 „
Fe^{+++}	—63,0 „	—73,32 „
Al^{+++}	—60,58 „	—70,90 „

*) Eastman, Journ. Amer. Chem. Soc. *50*, 292, 1928.

*) Ištrauka iš jau cituotų Latimer'io ir Buffington'o straipsnių.

Šitoje lentelėje dvivalenčių ir trivalenčių metališkų ionų entropė turi — ženklą. Gi III-sai termodinamikos principas sako, kad entropė iš esmės yra teigiamas dydis. Ionų entropė dujiškoje būklėje visuomet ir yra teigiamas dydis. Bet čia kalbama apie ionų entropę tirpale, o tai yra parcialinis dydis, kuris gali būti ir teigiamas ir neigiamas (Žiūr. apie parcialinius dydžius Prof. V. Čepinskis, Cheminė Pusiausvira, pusl. 289—293). Tirpalo entropė S yra adityvus dydis ir išreiškiama kaipo suma parcialinių vandens ir tirpinio entropių: $S = n_1\bar{s}_1 + n_2\bar{s}_2$ Čia $\bar{s}_1$ ir $\bar{s}_2$ reiškia molines parcialines vandens ir tirpinio entropės, o n_1 ir n_2 reiškia vandens ir tirpinio molių skaičius tirpale. Taigi aišku, kad tirpinio, sakysime, iono, entropė bus neigiamas dydis, jeigu tirpalo entropė bus mažesnė už vandens entropę tirpale.

Duosime čia keletą pavyzdžių entropės atmainų $\triangle S$ ir dydžių $\frac{dE}{dT}$ apskaitymų, pasirėmus III ir IV lentelių duomenimis:

1) $\frac{1}{2}H_2 \rightarrow H^+ + e$. Tai yra vandenilio ionizacijos reakcija. Tos reakcijos entropės atmaina

$$\triangle S = S_{\frac{1}{2}H_2} - S_e - S_{H^+} = 14{,}72 - 3{,}28 + 3{,}44 =$$

$$= + 14{,}88 = F\frac{dE}{dT} \cdot 0{,}239.$$

$$\text{Taigi } \frac{dE}{dT} = + \frac{14{,}88}{23064} = + 0{,}00065$$

2) $Ag \rightarrow Ag^+ + e$. Šitai reakcijai $\triangle S = S_{Ag} - S_e - S_{Ag^+} =$ $= 10{,}25 - 3{,}28 - 12{,}86 = - 5{,}89 = F\frac{dE}{dT} \times 0{,}239$, iš kur seka $\frac{dE}{dT} = - \frac{5{,}89}{23064} = - 0{,}00026$

3) $Zn \rightarrow Zn^{++} + 2e$. Čia $\triangle S = S_{Zn} - 2S_e - S_{Zn^{++}} =$ $= 9{,}83 - 6{,}56 - (-30{,}78) = + 34{,}05 = 2F\frac{dE}{dT} \cdot 0{,}239$, iš kur seka

$$\frac{dE}{dT} = + \frac{34{,}05}{2.23064} = + 0{,}00074.$$

4) $Al \rightarrow Al^{+++} + 3e$. Šitai reakcijai $\triangle S = S_{Al} - 3S_e - S_{Al^{+++}} =$

$= 6{,}82 - 9{,}84 - (-70{,}90) = +67{,}78 = 3F \frac{dE}{dT} . 0{,}239$, iš kur seka

$\frac{dE}{dT} = + \frac{67{,}88}{3.23064} = + 0{,}00098.$

Taip apskaityti dydžiai $\frac{dE}{dT}$ ir paduoti, antros lentelės ketvirtoje skiltyje (trečioje skiltyje tie patys dydžiai apskaityti pagal Gibbs'o - Helmholtz'o lygtį iš ioninių reakcijų šilimos, o penktoje skiltyje iš reliatyvių ionų entropių, priėmus $S_{H+} = 0$).

Aš laikau tinkamesnius dydžius $\frac{dE}{dT}$, apskaitytus iš absoliutinių entropių, nes jie geriau sudera su išmatuotais dE/dT, išėmus dE/dT chlorui, kur apskaitymas pasirėmus reliatyve entrope $S_{Cl^-} = +14{,}7$ geriau atitinka matavimą. Yra ir daugiau panašių atsitikimų.

Kad dar pabrėžti panašių apskaitymų rimtumą ir didelį naudingumą, apskaitysime pasirėmę III lentele entropės atmainą $\triangle S$ reakcijai $Pb + Br_2 \rightarrow PbBr_2$ dviem temperatūrom (absol.): 298° ir 773°. Šitos reakcijos entropės atmaina $\triangle S = S_{Pb\,Br_2} - S_{Pb} - S_{Br_2}$. Absoliutine temperatūra 298° (25°C) švinas ir švino bromidas yra kietoje būklėje, o bromas skystoje. Šita temperatūra $S_{Pb\,Br_2} = 39{,}75$; $S_{Pb} = 15{,}53$ (III lentelė); ir $S_{Br_2} = 36{,}80$ (III lentelė). Taigi šitos reakcijos

$\triangle S_{298} = 39{,}75 - 15{,}53 - 36{,}80 = -12{,}58 = 2F . \frac{dE}{dT} . 0{,}239,$

iš čia išeina $\frac{dE}{dT} = - \frac{12{,}58}{46128} = -0{,}00027$. Tai yra galvaninės

celes Pb kietas	$PbBr_2$ tirpalas	Br_2 skystas	elektrovaros jėgos

temperatūrinis koeficientas. Tokį dydį šitai celei gavo Gerke, matuodamas jos elektrovaros jėgą paprastomis temperatūromis.

Aš matavau šitos celės elektrovaros jėgą temperatūromis nuo 310°C iki 740° (žiūr. mano cituoto darbo 254 puslap.), o O. Weber'is matavo tos pačios celės elektrovaros jėgą temperatūromis nuo 388°C iki 800°C (žiūr. Weber'io cituoto darbo

333 puslap.). Mudu matavome poliarizacijos elektrovaros jėgą elektrolizuodami druską $PbBr_2$ aukštomis temperatūromis kietoje ir skystoje būklėje.

Mano matavimai parodė, kad iki temperatūros 380° $\frac{dE}{dT} = -0{,}00026$, vadinasi, iki perėjimo Pb ir $PbBr_2$ į skystą būklę (aukštesnėmis kaip 58,7° temperatūromis Br_2 dujiškoje būklėje). Kadangi lyginamosios šilimos Pb, $PbBr_2$ gan plačiose temperatūros ribose žinomos, taip pat ir slaptos tirpimo šilimos, tai išeinant iš absoliutinių entropių Pb ir $PbBr_2$ temperatūra 25° (298 absol.) galima apskaityti, kaip jau anksčiau pasakyta, absoliutines tų medžiagų entropes, sakysime, temperatūra 500°C (773 absol.), kada tos medžiagos jau yra skystoje būklėje. Taip pat žinant bromo lyginamąją šilimą aukštesnėmis temperatūromis ir bromo slaptą garavimo šilimą, apskaitoma absoliutinė bromo entropė temperatūra 500°C (reikalingi duomenys šitiems apskaitymams imami iš Landolto tabelių).

Šitie apskaitymai absoliutinei temperatūrai T = 773 duoda $S_{Pb\,Br_2} = 65{,}97$; $S_{Pb} = 21{,}58$ ir $S_{Br_2} = 67{,}74$. Vadinasi, nagrinėjamos reakcijos entropės atmaina absoliutine temperatūra 773° yra

$$\triangle S_{773} = S_{Pb\,Br_2} - S_{Pb} - S_{Br_2} = 65{,}97 - 21{,}58 - 67{,}74 =$$

$$= -23{,}35 = \left(2F\frac{dE}{dT}\right) 0{,}239,$$

iš kur seka $\frac{dE}{dT} = -\frac{23{,}35}{46128} = -0{,}00051$. Weber'io tiesioginiai matavimai šita temperatūra ir aukštesnėmis temperatūromis duoda skaičių —0,00050.

Visų pirma šitaip apskaitytų dydžių $\frac{dE}{dT}$ patenkinamas sutapimas su tiesioginiai išmatuotais tais pačiais dydžiais, kaip rodo I ir II lentelės, yra Planck'o paskelbto III termodinamikos principo tikrumo įrodymas. Tam principui įsitvirtinti reikalinga jį visokeriopais būdais patikrinti, lygiai taip, kaip tai buvo reikalinga II-jam termodinamikos dėsniui įsitvirtinti.

Antra vertus, I ir II lentelės aiškiai rodo, kad dydžiai $\frac{dE}{dT}$ pareina nuo sistemos valentingumo, arba, tiksliau pasakius,

nuo sistemos elektrovalentingumo, būtent, tasai dydis yra du sykiu didesnis dvivalenčiai sistemai ir tris sykius didesnis trivalenčiai sistemai, negu vienvalenčiai sistemai. Kadangi ioninių reakcijų entropės atmaina $\triangle S = F\frac{dE}{dT}$, skaitant iono 1 gr. ekvivalentui, tai ir tos entropės atmainos santykiuoja kaip 1:2:3, arba kaip valentingumo skaičiai. Jeigu gi tas entropės atmainas paimsime iono gr. atomui, tai tada tos entropės atmainos santykiuoja kaip 1:4:9, t. y., kaip valentingumo skaičių kvadratai. Tuo tarpu absoliutinės elementų ir ionų entropės nereiškia jokios pareinamybės nuo valentingumo skaičiaus. Jeigu tas absoliutines entropes atidėsime ordinatėmis, o atominius skaičius arba eilinius elementų skaičius periodinėje sistemoje atidėsime abscisėmis, tai gausime visiems žinomas periodines kreives, visai panašias atominių tūrių arba kitų kokių elementų savybių periodinėms kreivėms. Paprasti santykiai konstatuojami tik ioninių reakcijų entropės atmainoms.

Šitų paprastų santykių priežastis savaimi aiški, nes ionizacija yra elektronų perėjimas nuo vienos sistemos į antrą. Kada ionizuojasi vienvalentis atomas, tai nuo jo atskyla arba prie jo prisijungia vienas elektronas; kada ionizuojasi dvivalentis atomas, tai nuo jo atskyla arba prie jo prisijungia du elektronai ir t. t. Visais atvejais pasireiškia tie patys teigiamos ir neigiamos elektros kiekiai, susidaro dvigubas elektros sluoksnis, kurį galima traktuoti kaipo kondensatorių. Todėl tokio proceso entropės atmaina turi būti surišta su elektrono absoliutine entrope S_e. Kadangi viena sistema čia atiduoda entropės kiekį S_e, o antra sistema įsigyja tokį pat jos kiekį, tai vienvalenčio atomo ionizacijos entropės atmaina turi būti $2S_e$ dvivalenčio atomo $4S_e$, trivalenčio atomo $6S_e$ ir t. t. Tai tokio didumo turėtų būti teorinės entropės atmainos. Eksperimentu nustatytosios entropės atmainos kai kada esti mažesnės už šituos teorinius dydžius, bet dažniausiai didesnės. Skirtumas vis tik nedidelis, vidutiniškai keletas nuošimčių, taip kad šitą skirtumą galima aiškinti iš vienos pusės tiesioginių matavimų klaidomis, ypač kad matuojami maži dydžiai, o iš antros pusės įvairiais antriniais procesais, kurie yra susiję su pirminiu ionizacijos procesu. Sekančios dvi eilės rodo skirtumą tarp teorinių ir išmatuotų skaičių:

Valentingumas	1	2	3
$\triangle S$ (teorin.)	6,56 ($2S_e$)	13,12 ($4S_e$)	19,68 ($6S_e$)
$\triangle S$ (eksperiment.)	6,46	13,84	20,76

Čia entropės atmainos, išreikštos kalorijomis per gradusą iono gr. ekvivalentui, remiantis lygtimi:

$$\triangle S = F\frac{dE}{dT} \cdot 0{,}239 \text{ kalor.}$$

Dydžiai $\frac{dE}{dT}$ paimti vidutiniški, būtent, vienvalentiems atomams 0,00028; dvivalentiems 0,0006 ir trivalentiems 0,0009. Atitinkami teoretiniai skaičiai dE/dT 0,000284; 0,00057; 0,00085.

Kada ionizuojasi metalas arba metaloidas, tai, kaip jau pasakyta, susidaro dvigubas elektros sluoksnis arba kondensatorius. Tokio kondensatoriaus potencinė energija $E_p = {}^1/_2 \frac{Q^2}{C_1}$. Čia Q reiškia kondensatoriaus įlydį, o C jo talpumą. Kada ionizuojasi dvivalentis atomas, tai jo elektros įlydis bus du syk didesnis ir todėl šituo atveju kondensatoriaus potencinė energija bus $E_p^{\text{dvival.}} = {}^1/_2 \frac{4Q^2}{C_2}$. Ionizuojantis trivalenčiam atomui kondensatoriaus energija $E_p^{\text{trival.}} = {}^1/_2 \frac{9Q^2}{C_3}$. Šitų kondensatorių talpumai C pareina nuo teigiamos ir neigiamos elektros sluoksnių nuotolio, kuris yra atominio didumo, taip kad dydžiai C_1, C_2, C_3 labai mažai tesiskiria vienas nuo kito. Kadangi entropės atmaina, susidarant tokiam dvigubam sluoksniui, yra proporcinga energijai, tai vien, dvi ir trivalenčiams atomams entropės atmainos ir santykiuos kaip 1:4:9, t. y. kaip valentingumo skaičių kvadratai, imant tas entropės atmainas 1 gr. ionui.

Bendrai imant, ionizuojantis neitraliam atomui tenka skaitytis su atomo kiauto ir elktrono perskirimo darbu ir su perėjimu susidariusio iono į vieną sistemą arba fazę, o elektrono į kitą. Mes čia turime entropės atmainą, susijusią 1) su elektrono ir kiauto perskirimu (resp. su elektrono ir neitralaus atomo susijungimu) ir 2) su to paties didumo neigiamos ir teigiamos

elektros kiekių perėjimais į įvairias sistemas. Todėl vienvalenčiai sistemai entropės atmaina ir išeina du syk didesnė už S_e. Tais pačiais sumetimais, kada nuo atomo kiauto atsiskiria du elektronai, tai entropės atmaina bus $2.4S_e = 8S_e$ ir kada atsiskiria trys elektronai bus $3.6S_e = 18S_e$.

Bet dydžiai $\frac{dE}{dT}$ nėra pastovūs; jie pareina ir nuo temperatūros ir nuo koncentracijos. Kaip rodo I lentelė, tie dydžiai yra beveik pastovūs aukštomis temperatūromis gan plačiose temperatūros ribose. Vadinasi, ir ten entropės atmaina gali būti išreikšta elektrono absoliutinės entropės S_e pagalba, apskaitant šitą entropę aukštesnei temperatūrai, pasirėmus anksčiau duota Sackur'o lygtimi. Pavyzdžiui, padarius tokį apskaitymą temperatūrai $T=773^0$ absoliutinė elektrono entropė išeina 6 kolorijos, bet atitinkamai didėja atomų ir ionų absoliutinės entropės, skirtumai susibalansuoja ir aukštomis temperatūromis mes gauname tuos pačius santykius dėl entropės atmainų kaip temperatūra $T=298^0$.

Antra vertus, krintant temperatūrai dydžiai $\frac{dE}{dT}$ bent kondensuotoms sistemoms artinasi prie 0. Tobuliųjų dujų entropė susideda iš dviejų dalių: 1) iš entropės, kuri pareina nuo tūrio ir nuo dujų molekulių arba atomų transliacijos judėjimo ir 2) iš entropės, kuri pareina nuo kitų laisvės laipsnių. Pirmoji entropės dalis apskaitoma pagal Sackur'o lygtį

$$S = {}^3/_2 R\ln A + {}^3/_2 R\ln T + R\ln V + S_0.$$

Šitoje lygtyje A reiškia tobuliųjų dujų molekulinį arba atominį svorį, T absoliutinę temperatūrą, V dujų tūrį ir S_0 tam tikrą konstantą, kuri apskaitoma pagal Tetrodės lygtį

$$S_0 = R \ln \frac{(2\pi k)^{3/2} e^{5/2}}{h^3 N^{5/2}} = -11{,}06.$$

Iš šitų lygčių išeina, kad absoliutinio nulio temperatūra elektrono entropė virsta — ∞, nes $V=0$. Bet absoliutinio nulio temperatūra nebėra prasmės kalbėti apie chemiškas reakcijas. Taigi ir dydis $\frac{dE}{dT}$ absoliutinio nulio temperatūra visokioms sistemoms yra 0.

Kad dydis $\frac{dE}{dT}$ pareina nuo ionų koncentracijos, rodo sekanti lentelė, paimta iš jau cituoto Burian'o darbo. Ji liečia vario ir sidabro ionizacijos potencialų temperatūrinius koeficientus įvairiomis koncentracijomis ir temperatūra 18—60°C.

V lentelė.

	$Cu / CuSO_4$	$\frac{dE}{dT}$	$Ag/Ag\,NO_3$	$\frac{dE}{dT}$
Konc.	1 M+0,01 M	H_2SO_4+0,00079	3,162 M	— 0,000148
„	0,1 M+0,1 M	H_2SO_4+0,00072	1 M	— 0,00019
			0,3162 M	— 0,00030
„	0,01 M+0,001M	H_2SO_4+0,00043	0,1 M	— 0,00042
			0,01 M	— 0,00065

Taigi variui dydis $\frac{dE}{dT}$ teigiamas ir mažėja mažėjant Cu ionų koncentracijai, o Ag tasai dydis neigiamas ir didėja mažėjant koncentracijai. Kada dydis $\frac{dE}{dT}$ teigiamas, tai ionizacijos procesas absorbuoja šilimą, o kada jis neigiamas, tai ionizacijos procesas atpalaiduoja šilimą.

Kaip jau pasakyta, tirpaluose ir paprastomis temperatūromis su ionizacijos procesu yra susiję įvairūs antriniai procesai, kaip antai ionų asociacija su tirpintuvo molekulėmis arba su druskos molekulėmis, arba filmų susidarymas ant elektrodų paviršiaus (bendrai imant, elektrodo paviršiaus pasikeitimai). Pavyzdžiui, V lentelėje parodyta, kad prie $CuSO_4$ pridedama sieros rūkšties. Tai daroma kaip tik tam, kad sutrukdžius Cu druskos hidrolizą. Dalykas tas, kad Cu druskų tirpaluose dažnai pastebimas bazinės Cu druskos precipitatas, kuris kaip filmas aptraukia Cu elektrodą ir keičia to elektrodo potencialą, vadinasi, keičia ir dydį $\frac{dE}{dT}$. Antra vertus, Ag ionai stipresnėmis koncentracijomis reiškia didelį palinkimą sudaryti kompleksinius ionus. Visa tai atsiliepia į dydį $\frac{dE}{dT}$. Aukštomis temperatūromis sulydytose druskose kompleksų susidarymas ir kitoki antriniai procesai labai maža teturi šansų ir todėl ten dydis $\frac{dE}{dT}$ reiškia paprasčiausius santykius. Bet ir tirpaluose

paprastomis temperatūromis yra tokių atsitikimų, kada antrinių procesų efektai susibalansuoja ir gaunamas toks pats dydis $\frac{dE}{dT}$ kaip ir aukštomis temperatūromis.

Padarius apžvalgą išmatuotų dydžių $\frac{dE}{dT}$ įvairiomis temperatūromis ir įvairiomis koncentracijomis, pastebima, kad už vis dažniau pasikartoja šie dydžiai: 0,00014; 0,0003; 0,00042; 0,0006; 0,00076 ir 0,0012. Atitinkančios šituos dydžius $\frac{dE}{dT}$ entropės atmainos aproksimatyviai išreiškiamos $1S_e$; $2S_e$; $3S_e$; $4S_e$; $5S_e$; $6S_e$; skaitant 1 iono gr. ekvivalentui, o skaitant 1 gr. ionui gaunama eilinių skaičių kvadrate santykis.

Iš V lentelės gaunasi įspūdis, kad keičiantis koncentracijai dydis $\frac{dE}{dT}$ keičiasi taip, kad tarytum, valentingumas didėja arba mažėja. II lentelėj vandenilio ir chloro ionizacijos $\frac{dE}{dT}$ išeina toks kaip dvivalentės sistemos, tuo tarpu kaip H ir Cl ionai vienvalenčiai. Galop, Na ionizacijos $\frac{dE}{dT}$ apskaitytas moliniam Na ionų tirpalui yra tokio didumo (0,00014), kad tarytum šitos sistemos valentingumo skaičius $\frac{1}{2}$, kas negalima. Panašiai dvivalenčio Pb ionizacijos $\frac{dE}{dT}$ yra tokio didumo (0,00027) kaip vienvalenčio atomo. Šitomis išimtimis iš suformuluotos taisyklės dabar ir užsiimsime.

Vandenilio ionizacijos potencialo dydis $\frac{dE}{dT}$ yra H_2 elektrodo temperatūrinis koeficientas, o H_2 elektrodas sudaromas įkišant platinuotą Pt į molekulinio H_2 atmosferą. Platinuota Pt adsorbuoja H_2 ir atomizuoja jį, o paskum jau atominis H ionizuojasi. Taigi tokiomis sąlygomis mes turime šias dvi reakcijas.

$$1)\ H{:}H \rightarrow H{:} + H\cdot ; \quad 2)\ 2H\cdot \rightarrow 2H^+ + 2e.$$

Ir viena ir antra reakcija yra susijusios su tam tikru šiluminiu efektu ir, vadinasi, su tam tikra entropės atmaina. Antros reakcijos entropės atmaina, einant čia suformuluota

taisykle, yra $2S_e$, nes mes čia turime elektrono atskyrimą nuo protono ir paskum perėjimą elektrono į vieną sitemą, o protono į kitą sistemą. Gi pirmosios reakcijos entropės atmaina yra susijusi su kovalentingumo ryšio nutraukimu. Šitų abiejų reakcijų entropės atmaina yra $4S_e$, todėl išeina, kad kovanlentingumo ryšiui nutraukti reikia išaikvoti tiek pat entropės, būtent 2Se, kaip ir atskeliant elektroną nuo protono. Todėl šitokios ionizacijos entropės atmaina ir išeina du syk didesnė už vienvalenčio atomo ionizacijos ir atitinkamai molekulinio H_2 ionizacijos $\frac{dE}{dT}$ išeina toks, kaip dvivalenčio atomo. Jeigu galima būtų įkišti Pt į atominio H atmosferą, tai H dydis $\frac{dE}{dT}$ būtų toks kaip vienvalenčiam atomui.

Galima ir kitaip pažiūrėti į molekulinio H_2 ionizaciją. Einant Bohru, elektronų poris, kuriuo surišti abudu H atomai molekulėje, randasi ant tos pačios (suporintos) orbitos. Taigi tokios molekulės ionizacija yra dviejų elektronų atpalaidavimas, vadinasi, panaši dvivalenčio atomo ionizacijai ir todėl šitos ionizacijos entropės atmaina bus tokio didumo, kaip dvivalenčio atomo ionizacijos entropės atmaina. Panašiai ionizuojasi ir gyvsidabris, kada jis duoda merkuro ionus. Tiems merkuro ionams mes teikiame formulę $[Hg:Hg]^{++}$ arba paprastai Hg_2^{++} ir atitinkamai tokio vienvalenčio gyvsidabrio ionizacijos $\frac{dE}{dT}$ yra tokio didumo kaip dvivalenčio atomo, būtent 0,0006 (tiksliau, 0,00057). Dalykas tas, kad dvivalentis gyvsidabrio atomas turi valentingumo zonoje porį elektronų, kuris reiškia didelį palinkimą sudaryti kovalentingumo ryšius, bet labai mažą palinkimą atsiskirti nuo gyvsidabrio atomo kiauto. Dėka tam, gyvsidabrio atomai porinasi ir duoda tokį kompleksą: -Hg:Hg- ir šitas kopleksas ionizuodamasis atpalaiduoja iš syk du elektronus

$$-Hg:Hg- \rightarrow [Hg:Hg]^{++} + 2e.$$

Tokiu būdu gaunasi kaip ir dvivalentis ionas. Sulyginant su H_2 molekule skirtumas čia tik tas, kad atsipalaidavus dviems elektronams nuo H_2 molekulės, tarp H branduolių arba protonų nebėra jokių ryšių ir todėl abudu protonai tampa palaidais H^+ ionais. Atsipalaidavus gi dviems elektronams nuo gyvsidabrio

molekulės abudu gyvsidabrio atomai pasilieka surišti vienu elektronų poriu.

Išdėstyta čia molekulinio H_2 ionizacijos interpretacija tinka ir molekulinio Cl_2 ionizacijai. Ir šitos ionizacijos potencialas matuojamas įkišant platinuotos Pt elektrodą į molekulinio Cl_2 atmosferą. Vadinasi, ir čia ionizacijos procesas susideda iš dviejų dalių: 1) iš Cl_2 molekulės disociacijos $Cl_2 \rightarrow Cl + Cl$ ir 2) iš atominio Cl ionizacijos $Cl + e \rightarrow Cl^-$. Vienvalenčio Cl atomo ionizacijos entropės atmaina yra $2S^a$, o su kovalentingumo ryšio nutraukimu (tarp dviejų Cl atomų molekulėje) susijusi entropės atmaina irgi yra $2S_e$. Taigi abiejų šitų reakcijų entropės atmaina yra $4S_e$, kaip atitinka dvivalenčiai sistemai. II lentelėje išmatuotas Cl_2 elektrodo temperatūrinis koeficientas —0,0006 ir iš absoliutinių entropių Cl_2 ir jo ionų apskaitytas —0,00049 nekaip sudera, bet iš Cl_2 ionizacijos šilimos pagal Gibbs'o - Helmholtz'o lygtį apskaitytas išeina du syk mažesnis kaip išmatuotas. Vadinasi, išeina toks, koksai tinka vienvalenčiam ionui. Bet Cl_2 ionizacijos šilima surandama iš HCl tirpimo šilimos dideliame vandens kiekyje, t. y. tokiomis sąlygomis, kada HCl visai disociuotas. Todėl iš tos ionizacijos šilimos apskaitytas temperatūrinis koeficientas ir išeina toks, koks būtų gautas, jeigu Pt elektrodas būtų apsuptas atominiu vienvalenčiu Cl. Toksai vienvalentis Cl dalyvauja ir ionizacijos reakcijoje $Cl^- + Hg \rightarrow HgCl + e$, kurios pagal Gibbs'o-Helmholtz'o lygtį apskaitytas temperatūrinis koeficientas paduotas II-oje lentelėje, būtent —0,0003, geriau sudera su apskaitytu iš reliatyvės $S_{Cl^-} = 14{,}7$ entropės (išeina —0,00026), negu su apskaitytu iš absoliutinių entropių (—0,00042).

Švino ionizacijos $\frac{dE}{dT}$ išmatuotas Gaidžio švino nitrato tirpaluose koncentracijoms nuo sotaus tirpalo iki 0,01 M temperatūromis nuo 20° iki 50°; sočiam tirpalui išeina $\frac{dE}{dT} = +0{,}00028$; apskaitoma iš absoliutinių entropių +0,00027. Vadinasi, sočiame tirpale švino ionizacijos entropės atmaina yra tokio didumo kaip vienvalenčio metalo. Praskiedžiant $Pb(NO_3)_2$ tirpalą dydis $\frac{dE}{dT}$ auga nuo 0,00028 iki 0,00040

tirpale 0,1 M, paskum vėl krinta ir tirpalui 0,01 M $\frac{dE}{dT}$ =0,0003. Vadinasi, beveik toks pat kaip sočiam tirpalui. Bružs savo darbe: „Die Temperaturmessungen an Arbeitenden Elektroden"*) mini, kad ionizacijos procesas yra perėjimas elektronų nuo vienos sistemos į kitą ir dar ionų perėjimas į skystą fazę, t. y. ionų tirpimas. Taigi jo nuomone ionizacijos reakcijos entropės atmainos ir negalima išreikšti vien tik elektronų atskyrimu arba jų prijungimu. Tenka dar skaitytis su ionų tirpimo šilima, kitaip sakant, tenka skaitytis su tuom, kad ionų entropė pareina nuo koncentracijos arba nuo praskiedimo, būtent, praskiestiems tirpalams ta ionų entropė yra didesnė negu stipresniems tirpalams. Bet šitas ionų tirpimo efektas, mažėjant praskiedimui, mažėja ir todėl sočiam tirpale arba aplamai pakankamai koncentruotame tirpale ionizacijos entropės atmainą galima apskaityti pasirėmus tik elektronų perėjimais. Vadinasi, tokiomis sąlygomis gaunami suprastinti santykiai, kaip ir aukštomis temperatūromis skystose druskose. Bet šita kryptimi iki šiol maža tyrinėjimų teatlikta ir todėl aiškių santykių tarp dydžių $\frac{dE}{dT}$ ir koncentracijos nenustatyta. Priimant Bružs nuomonę, iš skirtumo išmatuotos entropės atmainos $\nu F \cdot \frac{dE}{dT}$ ir apskaitytos pasirėmus elektronų perėjimais, gautume tą ionizacijos šiliminį efektą, kuris pareina nuo praskiedimo, ir aplamai nuo įvairių antrinių reakcijų. Taigi aišku, kad itin svarbus uždavinys sekti pareinamybę $\frac{dE}{dT}$ nuo koncentracijos. Pabrėšime tik čia, kad keičiantis koncentracijai dydžiai $\frac{dE}{dT}$ keičiasi ne tolydžiai, bet šuoliais. Tokio bent įspūdžio gaunama iš tų matavimų $\frac{dE}{dT}$ sąryšy su koncentracijos pasikeitimu, apie kuriuos yra žinių fizinės chemijos ir elektrochemijos literatūroje. Daugumoje atsitikimų keičiantis tolydžiai koncentracijai dydžiai $\frac{dE}{dT}$ keičiasi taip, kad santykis tarp jų galima išreikšti paprastų sveikų skaičių eile, kitaip sakant, susidaro

*) Žiūr. Zeitschr. Phys. Chem. 145, 470 (1929).

toks įspūdis, kad tas pats metalas tam tikrose koncentracijos ribose ionizuojasi kaip dvivalentis metalas, kitose ribose, kaip vienvalentis metalas ir kai kada net kaip pusiauvalentis metalas. Taip elgiasi varis ir sidabras, kaip rodo V lentelė, taip pat elgiasi ir švinas, kuris sočiame tirpale ionizuojasi kaip vienvalentis metalas, tuo tarpu švinas yra aiškiai dvivalentis metalas.*) Galima tai aiškinti kompleksinių ionų susidarymu, pavyzdžiui $PbCl^+$ arba $PbNO_3^+$, bet galima aiškinti ir ypatinga metalo kristalo struktūra. Būtent, metaluose pasireiškia ypatingi metališki ryšiai, kurie šiandie nėra dar aiškiai nustatyti, bet metalo elektrolaidumas aiškinamas palaidų elektronų buvimu. Manoma, net, kad tie metalo palaidi elektronai, kurie yra elektrolaidumo priežastimi, visi sudaro tam tikrą tinklą, kuris kaipo toks slenka pridėjus prie dviejų metalo vietų potencialų skirtumą. Jeigu taip, tai metale yra ir laisvų metalo ionų. Todėl, kada ionizuojasi tokios struktūros metalai, tai atpuola elektronų nuo kiauto atskyrimo darbas, atpuola ir atitinkama entropės atmaina. Pasilieka tik entropės atmaina dėl perėjimo ionų ir elektronų į kitą fazę arba sistemą. Todėl tokiu atvėju vienvalenčiam metalui kaip Na arba Ag entropės atmaina bus ne S_e, o 1 S_e, o dvivalenčiam metalui, kaip Pb, bus ne $4S_e$, o tik $2S_e$, skaitant 1 gr. ekvivalentui. Antra vertus, tarp metalo ionų ir neitralių metalo atomų metalo kristale veikia kovalentingumo ryšiai, o ypač koordinacija. Tai reiškia, kad metalo kristale greta palaidų elektronų ir metalo ionų yra ir kompleksinių metalo ionų. Pavyzdžiui, galima prileisti metališkam natry buvimą ionų $[Na.Na]^+$, nes žinomi atsitikimai, kada tik 1 elektronas tesudaro koordinacijos ryšį. Ionizuojantis tokiam kompleksiniam ionui toliau atsipalaiduoja rišantis elektronas: $[Na.Na]^+ = 2\,Na^+ + e$, ir šitokios ionizacijos $\Delta S = S_{[Na.Na]+} - 2S_{Na+} - S_e$ Taigi $\Delta S = -Se$, jeigu $S_{(Na.\,Na)+} - 2S_{Na+} = 0$, o tai galima, nes

$$S_{Na} - S_{Na+} = 12{,}2 - 11{,}66 = 0{,}54,$$

*) Tiksliai kalbant švinas keturvalentis, nes jo valentingumo zonoje randasi 4 elektronai. Bet iš jų 2 elektronai pasyvūs ir dalyvauja tik kovalentingumo ryšiuose. Todėl švino keturvalentingumas pasireiškia tik tokiuose jo junginiuose, kuriuose atomai arba radikalai surišti kovalentingumo ryšiais, kaip, pav., $PbCl_4$ arba $Pb(C_2H_5)_4$. Bet šitie junginiai ne elektrolitai. Švino druskose reiškiasi jo elektrovalentingumas. Ten švinas visuomet dvivalentis.

vadinasi, mažas dydis. Aišku, kad dar mažesnis dydis bus $S_{(Na.\,Na)^+} - 2S_{Na+}$, nes $S_{(Na.\,Na)+}$ be abejo, mažesnis už $2S_{Na}$. Todėl tokio komplekso ionizacijos $\frac{dE}{dT}$ bus tik puse Na ionizacijos $\frac{dE}{dT}$. Tas pats galioja Ag ir Pb ionizacijai, nes ir šituose metaluose galima prileisti buvimą koordinacijos padarų $[Ag.Ag]^+$ ir $[:Pb::Pb]^{++}$. Žodžiu, ionizacijos procesas, t. y. perėjimas metalo į tirpalą ionų pavidale, gali įvykti įvairiais būdais: perėjimu laisvų metalo ionų, atskyrimu elektronų nuo atomo kiauto ir perėjimu to kiauto į tirpalą, o elektronų į kitą fazę, galop esamų metale kompleksinių ionų tolimesnė ionizacija. Savaime suprantama, kad tirpalo koncentracija turi įtakos į tai, kokios rūšies padarai pereina į tirpalą, gatavi ionai, ar neitralaus atomo ir kompleksinių ionų ionizacijos produktai. Taigi man rodosi, kad ionizacijos potencialų temperatūrinių koeficientų matavimai arba temperatūros variacijų matavimai ant dirbančių elektrodų Bružs'o metodu gali daug ką pasakyti ir apie metalo struktūrą ir tuo pačiu laiku nustatyti funkcionalę priklausomybę tarp dydžio $\frac{dE}{dT}$ ir tirpalų koncentracijos.

Jau anksčiau paminėta, kad to paties valentingumo sistemoms temperatūriniai koeficientai yra apytikriai to paties didumo, vis tiek, ar mes turime paprastas ionizacijos reakcijas, kaip $Ag \rightarrow Ag^+ + e$ ir $\frac{1}{2} Cl_2 + e \rightarrow Cl^-$, arba ionų susijungimo reakcijas kaip $Ag + \frac{1}{2} Cl_2 \rightarrow Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$. $\frac{dE}{dT}$ ir pirmos rūšies reakcijoms ir antros yra to paties didumo, tik priešingo ženklo, kaip rodo ir I ir II lentelės.

Kada mes turime celę: $Ag \left| \begin{matrix} HCl \\ AgCl \end{matrix} \right| Cl_2Pt$, tai tos celės elektrovaromosios jėgos temperatūrinis koeficientas turėtų būti lygus algebrinei elktrodų potencialų temperatūrinių koeficientų sumai, su sąlyga vienok, kad susidarę ionai nesijungia tarp savęs, kitaip sakant, kada šitoje celėje vyksta tik tokia reakcija: $Ag + \frac{1}{2} Cl_2 \rightarrow Ag^+ + Cl^-$. Taip ir yra. Sidabro ionizacijos $\frac{dE}{dT} = -0{,}00026$ ir chloro ionizacijos $\frac{dE}{dT} = 0{,}00049$. Taigi jų suma $+0{,}00023$. Pakeitus ženklą gauname $-0{,}00023$,

kaipo $\frac{dE}{dT}$ nagrinėjamos čia celės. Tas pats šitai reakcijai išeina ir aukštomis temperatūromis (žiūr. I lentelę, aukštomis temperatūromis skysto AgCl poliarizacijos elektrovaros jėgos $\frac{dE}{dT}$, kitaip sakant, reakcijos $Ag+\frac{1}{2}Cl_2=Ag^+ + Cl^-=AgCl$ $\frac{dE}{dT}$

Imame dar celę: $Pt.H_2 \mid HCl \mid Cl_2Pt$. Šitoje celėje vyksta reakcija: $H_2+Cl_2 \rightarrow 2H^+ + 2Cl^-$. Jeigu HCl tirpalas standartinis, žodžiu, jeigu $[H^+]=[Cl^-]=1$, tai vandenilio ionizacijai $\frac{dE}{dT}=0{,}00065$, o chloro ionizacijai $\frac{dE}{dT}=0{,}00049$. Vadinasi, šitos celės temperatūrinis koeficientas

$$\frac{dE}{dT}=-(0{,}00065+0{,}00049)=-0{,}00114.$$

Pagal Helmholtz'o lygtį $\frac{dE}{dT}$ šitai celei išeina $-0{,}00117$ $\frac{\text{voltų}}{\text{gradusų}}$.

Galop dar vienas pavyzdys. Imame celę:

$Zn \mid ZnCl_2 \mid Cl_2Pt$. Šitos celės reakcija: $Zn+Cl_2 \rightarrow Zn^{++}+2\,Cl^-$.

Jeigu mes turime standartinį tirpalą iš atžvilgio į Zn ir Cl ionus, tai cinko ionizacijos $\frac{dE}{dT}=+0{,}00074$, o chloro $+0{,}00049$.

Taigi šitos celės $\frac{dE}{dT}=-(0{,}00074+0{,}00049)=-0{,}00123$. Šitos celės temperatūrinį koeficientą Kauno Universiteto laboratorijoje išmatavo įvairioms $ZnCl_2$ koncentracijoms Slavinskas ir koncentracijai 0,01M $ZnCl_2$ gavo $-0{,}0013$.

Paskutinėse dvejose celėse mes turime grynas ionizacijos reakcijas. Teigiama ir neigiama elektra visuomet pasireiškia tuo pačiu laiku ir tais pačiais kiekiais. Taigi ionizuojantis metalui atsiskiria nuo metalo atomo 1, 2 arba 3 elektronai ir tas pats atomas įsigyja 1, 2 arba 3 teigiamos elektros įlydžius. Todėl panašios ionizacijos entropės atmaina apytikriai ir gali būti išreikšta kaipo $2\,S_e$, $4\,S_e$, $6\,S_e$, Kada ionizuojasi metaloidas, sakysime Cl, tai chloro atomas įsigyja vieną elektroną ir tuo pačiu laiku gauna vieną laisvą neigiamos elektros įlydį. Taigi ir šituo atvėju ionizacijos reakcijos entropės atmaina gali būti išreikšta kaipo $2S_e$, jeigu mes turime atominį chlorą ir kaipo

$4\,S_e$, jeigu mes turime molekulinį chlorą. Todėl tokių grynai joninių reakcijų temperatūrinis koeficientas išeina du syk didesnis kaip atskirų elektrodų temperatūriniai koeficientai. Vadinasi, ir reakcijai $H_2+Cl_2\rightarrow 2H^+ + 2Cl^-$ ir reakcijai $Zn+Cl_2\rightarrow Zn^{++}+2Cl^-$ entropės atmaina, skaitant medžiagos 1 gr. ekvivalentui, turi būti lygi $8S_e = 26{,}24$ kal., iš kur $\frac{dE}{dT} =$

$$= \frac{26{,}24}{23064} = 0{,}00114 = 4.0{,}000285.$$

Žodžiu, tokioms reakcijoms gaunasi keturvalentės sistemos temperatūrinis koeficientas. Pabrėšime, kad visuomet panašioms reakcijoms išeina tokio didumo temperatūrinis koeficientas. Pavyzdžiui, celės $PtH_2\,|H_2SO_4|\,O_2Pt$ temperatūrinis koeficientas $\frac{dE}{dT} = -0{,}0012$.

Bet kada susidarę ionai, sakysime, Zn^{++} ir $2Cl^-$ jungiasi tarp savęs ir duoda $ZnCl_2$ struktūros $:\dot{\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}}: Zn :\dot{\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}}:$, tai tada entropės atmaina skaitant 1 gr. ekvivalentui išeina ne $8S_e$, o tik $4S_e$. Dalykas tas, kad Zn ir Cl_2 ionizacijos entropės atmainų suma $8S_e$, bet susijungus ionams atsistato valentingumo elektronų skaičius kiekvienam atomui, susirišus tiems atomams elektronų poriais. Todėl tokios reakcijos entropės atmaina ir išeina per pusę mažesnė, būtent, ne $8S_e$, o $4S_e$. Vadinasi, panašių reakcijų entropės atmaina yra toki pat kaip paprastų ionizacijos reakcijų entropės atmaina, tik su priešingu ženklu. Kitaip sakant, jeigu iš ionų Zn^{++} ir $Cl^=$ atsistatytų neitralūs atomai, tai entropės atmaina būtų lygi nuliui. Bet atsistato bendras atomams valentingumo elektronų skaičius su porio elektronų perstuma į elektroneigiamo atomo pusę. Todėl susidarant nedisociuotai molekulei entropės atmaina ne nulis, o pusė atskirų ionizacijos reakcijų entropės atmainų sumos.

Paaiškinsime dar šį faktą reakcijų lygtimis:

1) $Zn + Cl_2 \rightleftharpoons Zn^{++} + 2Cl^-$;

2) $Zn^{++} + 2Cl^- \rightarrow ZnCl_2$;

3) $Zn + Cl_2 \rightarrow ZnCl_2$.

Pirmos reakcijos entropės atmaina

$$\triangle S_1 = S_{Zn^{++}} + 2S_{Cl^-} - S_{Zn} - S_{Cl_2}, \text{ o antros}$$

$$\triangle S_2 = S_{Zn\,Cl_2} - S_{Zn^{++}} - 2S_{Cl^-}.$$

Suma pirmos ir antros reakcijų yra tolygi trečiajai reakcijai. Todėl pirmos ir antros reakcijų entropės atmainų suma yra trečiosios reakcijos entropės atmaina, būtent $\triangle S_3 = S_{Zn\,Cl_2} - S_{Zn} - S_{Cl_2}$. Taigi sumuojant kaip tik eliminuojasi Zn ir Cl ionų entropės.

Iš viso to ir tenka padaryti išvadą, kad visokių ionizacijos reakcijų entropės atmainą galima išreikšti lygtimi

$$\triangle S = \pm 2\nu^2 S_e = \nu F \frac{dE}{dT},$$

skaitant šitą entropės atmainą jouliais medžiagos 1 gr. atomui arba 1 gr. moliui. Bet šita išvada galioja tik pirminiam ionizacijos procesui. Jeigu tas pirminis ionizacijos procesas yra susijęs su kokiomis nors antrinėmis reakcijomis, kaip kompleksų susidarymas arba ionų entropės pasikeitimas dėl praskiedimo, tai šitų antrinių reakcijų šiliminiai efektai atsiliepia ir į entropės atmainą, kitaip sakant tada pasireiškia entropės atmainos ir vadinasi dydžio $\frac{dE}{dT}$ pareinamybė nuo koncentracijos. Bet kai kada paminėti čia šiliminiai efektai susibalansuoja ir tada dydis $\frac{dE}{dF}$ tirpaluose ir paprastomis temperatūromis iseina toks pat kaip skystuose elektrolituose aukštomis temperatūromis, nes aukštomis temperatūromis atkrinta praskiedimo šilimos efektas ir kompleksų susidarymo efektas. Todėl taikinant Gibbso-Helmholtzo lygtį $\triangle F = \triangle H - T\triangle S$ ioninių reakcijų laisvos energijos atmainoms apskaityti galima naudotis suformuluota čia taisykle, ypač kada nėra empiriniai nustatytų dydžių $\frac{dE}{dT}$. Tokių apskaitymų klaida nebus didesnė už klaidą, kada vartojami išmatuoti dydžiai $\frac{dE}{dT}$.

Kai dėl prasmės konstatuojamų čionai paprastų aritmetinių santykių, tai aš manau, kad čia yra įdomi problema

kvantų mechanikai, kurios pagrindinis uždavinys yra duoti formules energijos variacijoms apskaityti, išeinant iš atomų ir molekulių elektroninės struktūros. Nereikia užmiršti, kad paprasta aritmetika nuo pat chemijos mokslo užgimimo turėjo netik chemijai, bet ir fizikai didelės reikšmės. Jog atominė materijos struktūros teorija išėjo iš Daltono kartotinių santykių dėsnio. Ir šių dienų fizikoje su paprastais aritmetiniais santykiais susiduriama gan dažnai. Pavyždžiui, einant Bohru, elektrono kinetinės energijos ant pusiasvyros orbitų yra atvirkščiai proporcingos tų orbitų eilinių skaičių kvadratams. Taip pat elektroninės energijos lygmės santykiuoja kaip eilinių skaičių kvadratai. Charakteringos elementams X—radiacijos dažnumai (K—orbitos α ir β linijų dažnumai) santykiuoja kaip eilinių skaičių kvadratai (Moseley'jo dėsnis).

Galop tenka čia paminėti energijos santykius, kurie išeina iš to paties elemento lanko spektro ir kibirkšties spektro nagrinėjimų. Kibirkšties spektrai vadinasi „sustiprintais" spektrais, todėl kad tie spektrai priklauso atominei sistemai, kuri neteko vieno, dviejų arba trijų savo valentingumo elektronų, o lanko spektrai yra neitralaus atomo spektrai. Einant Bohru, tokios neitralės atominės sistemos išorės arba valentingumo orbitos energija $E_n = -\frac{R\,c\,h\,N^2}{n^2}$. Čionai R — Rydbergo konstanta, N — eilinis atomo skaičius ir n — pagrindinis orbitos kvantų skaičius (eilinis orbitos skaičius, skaitant nuo atomo branduolio), c — šviesos greitumas ir h — Plancko konstanta.

Kada iš tokios neitralės sistemos kibirkšties išlydžių poveikių išvarytas 1 elektronas, tai tada mes turime jau joną su 1 teigiamu įlydžiu ir tokios sistemos energija

$$E_{\text{sustipr.}} = -\frac{4\,R\,c\,h\,N^2}{n^2},$$

o kada išvaryti du elektronai, tai $E_{\text{sustipr.}} = -\frac{9\,R\,c\,h\,N^2}{n^2}$

ir t. t. Vadinasi, neitralaus atomo spektro ir ionizuoto atomo sustiprinto spektro energijos irgi santykiuoja kaip eilinių skaičių kvadratai.

Sąryšy su tuo negalima nepaminėti ir Francko konstatuotų santykių tarp atomų ir molekulių absorbcijos spektrų ir disociacijos šilimos. Atomų spektruose tam tikros serijos absorbcijos linijos aplamai konverguoja (vis labiau ir labiau susigrūda) į tam tikrą ribą, nuo kurios prasideda tolydinis absorbcijos spektras. Tą patį fenomeną reiškia ir molekulių ruožų spektrai. Pasirodo, kad sandauga iš šitokios ribos dažnumo ir Plancko konstantos yra lygi darbui, kuris reikalingas tam, kad išvarius elektroną iš jo orbitos, vadinasi, kad ionizavus atomą. Tas pat galioja ir molekulės disociacijai. Sandauga iš ruožo ribos linijos ir Plancko konstantos yra ne kas kita, kaip disociacijos darbas. Taigi ir ionizacijos šilimą ir disociacijos šilimą galima apskaityti pasirėmus spektroskopiškais matavimais ir sulyginti su tais pačiais dydžiais nustatytais kalorimetru. Galima ir absoliutinės medžiagų entropės apskaityti pasirėmus tų medžiagų absorbcjos spektrais ir taip apskaitytos absoliutinės entropės labai gerai sudera su kalorimetriniai nustatytomis, kaip tai įrodė W. F. Giauque ir W. Wiebe*), kurie nustatė absoliutinės entropės HCl ir HBr.

Atsižvelgiant į visą tai, leistina manyti, kad ioninių reakcijų entropės atmainos turi savo ekvivalentą arba dublikatą reaguojančių medžiagų spektrų infraraudonoje dalyje. Vienvalenčiai sistemai entropės atmaina yra $6{,}56\frac{\text{kalor.}}{\text{grad.}} = 6{,}56.4{,}19.10^7$ ergų temperatūra 298°. Taigi suvaržyta energija $T\triangle S = 6{,}56.4{,}19.10^7.298 = Nh\nu$. Čia N Avogadro skaičius, h — Plancko konstanta ir ν — dažnumas. Iš šitos lygties $\nu = \frac{6{,}56.4,\ 19.\ 10^7.\ 298}{6{,}06.\ 10^{23}.\ 6{,}56.\ 10^{-27}} = 2{,}06.\ 10^{13}$. Šitas dažnumas atitinka bangą $\lambda = \frac{3.10^{10}}{2{,}06.10^{10}} = 15{,}6\ \mu$. Tai bus linija infraraudono spektro trumpesnių bangų srityje. Dvivalenčiai sistemai atitinkamos linijos $\lambda = 3{,}64\ \mu$ ir trivalenčiai sistemai $\lambda = 1{,}6\ \mu$. Taigi šita radiacija, kurią galima pavadinti charakteringa valentingumo radiacija, randasi infraraudono spektro trumpesnių bangų srityje artimiausioje raudonai spektro sričiai. Bet tai yra tik spėliojimas. Tam spėliojimui patikrinti, reikia žinoti

*) W. F. Giauque and R. Wiebe, Journ. Amer. Chem. Soc. N 1, Vol. 50, 101; Ibid. N 8, Vol. 50, 2193, 1928.

ionų absorbcijos spektrus tirpaluose, aplamai reikia nustatyti absorbcijos linijų perstumą vykstant ionizacijos reakcijoms. Kol kas tokios rūšies davinių nėra.

Iš entropės atmainos lygties $\triangle S = \pm 2\nu^2 S_e$ ir iš ionizacijos reakcijos $Me \rightarrow Me^+ + e$ ir $\triangle S = S_{Me} - S_{Me^+} - S_e$ išeina, kad ir skirtumą tarp metalo arba elemento entropės ir jo iono entropės galima išreikšti elektrono entropės S_e pagelba, būtent: vienvalenčiam atomui išeina

$$S_{Me} - S_{Me+} = \pm 2\nu^2 S_e + S_e = S_e (\pm 2\nu^2 + 1), = S_e (\pm 2 + 1)$$

dvivalenčiam $S_{Me} - S_{Me++} = +2\nu^2 S_e + 2S_e = S_e (2\nu^2 + 2) = 10\, S_e$

ir trivalenčiam $S_{Me} - S_{Me+++} = +2\nu^2 S_e + 3S_e = S_e (2\nu^2 + 3) = 21 S_e$

Dvivalenčiam ir trivalenčiam metalui entropės atmainos imamos su + ženklu, nes taip ir yra.

Pavyždžiui Ag išeina $S_{Ag} - S_{Ag+} = 10{,}25 - 12{,}94 = -2{,}69 \frac{kal.}{grad}$

Pagal viršum duotą formulę turėtų būti: $-S_e = -3{,}28$ kal.

Zn*) išeina $S_{Zn} - S_{Zn++} = 9{,}83 - (-23{,}9) = 33{,}73$. Pagal viršum duotą formulę turėtų būti $10S_e = +32{,}8$. Taip pat Cu: $S_{Cu} - S_{Cu++} = 8{,}81 - (-23{,}2) = 32{,}01$, o turėtų būti pagal formulę 32,8. Cd išeina $S_{Cd} - S_{Cd++} = 11{,}8 - (-20{,}32) = 32{,}12$, turėtų būti 32,8. Fe išeina $S_{Fe} - S_{Fe+++} = 6{,}71 - (-66{,}5) = 73{,}21$, o pagal formulę turėtų būti $21\, S_e = 68{,}88$. Galop vienvalenčiam Cl išeina $S_{1/2Cl_2} - S_{Cl^-} = 10{,}7$. Pagal formulę turėtų būti $3\, S_e = 9{,}84$.

Visais šiais atvėjais skirtumas tarp eksperimentinių ir teorinių skaičių netoks jau didelis, kad reikėtų šituos paprastus santykius ignoruoti. Vadinasi, metalų ir ionų entropių skirtumai reiškia irgi paprastus aritmetinius santykius ir aplamai yra lygus zS_e, o $z = \pm 2\nu^2 S_e + nS_e = S_e (\pm 2\nu^2 + n)$ Šitoje formulėje $n = 1, 2, 3...$ ir $Z = -1$ arba 3, 10,21... Taigi ir čia yra problema kvantų mechanikai.

Dėl pabrėžtų čia santykių reikšmingumo netenka abejoti, nes einant šių dienų atomo struktūros teorija atomo pagrindinės savybės, fizinės ir cheminės, nulemia trys skaičiai:

---

*) Dvi — ir trivalentiems metalams ionų entropės imamos pagal Latimer ir Buffington (IV lentelė).

1) atominis svoris — jis nulemia protonų skaičių atomo branduolyje; 2) atominis arba eilinis atomo skaičius periodinėje sistemoje — nulemia atomo branduolio laisvų teigiamų įlydžių skaičių, ir planetinių elektronų skaičių, ir 3) valentingumo skaičius — nulemia atomų ir molekulių elektroninę struktūrą ir ioninių reakcijų eigą.

Prof. V. Čepinskis

2.III.33
Kaunas.

E. Ord. Prof. Kazys Sleževičius

GRAVIMETRINIAI DARBAI

Lietuvoj su Sterneck'o aparatu ties triangulacijos signalais, įeinančiais į Pabaltijos Geodezinės Komisijos nustatytą tinklą

GRAVIMETRISCHE ARBEITEN

mit dem Sterneckschen Pendelapparat in Litauen neben den Triangulationspunkten des Netzes der Baltischen Geodätischen Kommission

1930 Vytauto Didžiojo metai

1930 metais sumanyta pradėti gravimetriniai darbai. Kadangi pirmieji šios rūšies darbai, tai nesitikėta padaryti daug stebėjimų.

Matavimų aparatūrą sudarė:

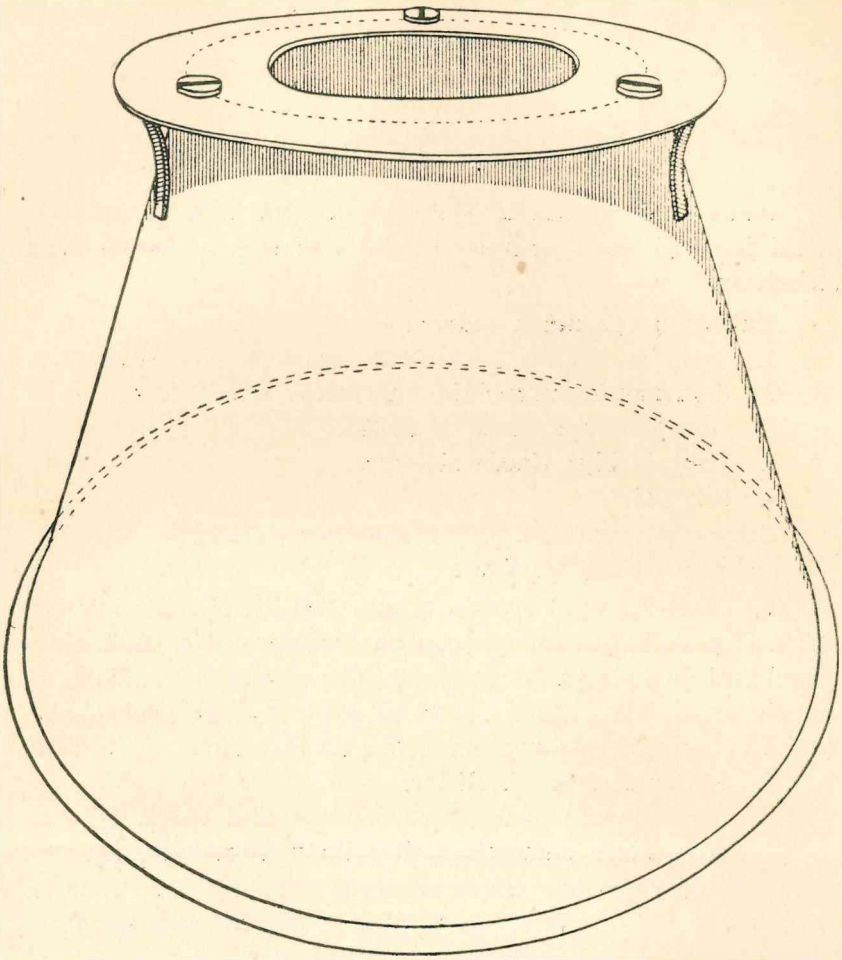
1. 4-rių svyruoklių Sterneck'o aparatas Nr. 90189*).
2. 4 invarinės svyruoklės, sužymėtos 1, 2, 3 ir 4.
3. Sutapimo aparatas Nr. 90813.
4. Oro siurblys Gaede sistemos.
5. 2 lygiai.

Sterneck'o aparatas su svyruoklėmis pagaminta Askania-Werke firmos Berlyne 1928 m.

6. Chronometrai firmos Ulysse Nardin Nr. 2525 ir Nr. 2720. Iš pradžių buvo pavartotas chronometras Nr. 2525, einąs pagal žvaigždžių laiką, bet Pervelkoje jis pakeistas Nr. 2720, rodančiu saulės laiką, nes Nr. 2525 ėjimas toje stotyje sukėlė abejonių. Vėlesniuose darbuose naudotasi tik chronometru Nr. 2720.
7. Relais firmos Cl. Rifler.
8. Portatyvus stovas Sterneck'o aparatui (brėž. 1), kurį padarė Centralinės Siaurųjų Geležinkelių Dirbtuvės. Jis turi nupiauto kūgio formą, kurio geležinės sienelės 6.0 mm. storio. Dugno skersmuo — 72 cm. ir viršaus — 46 cm.; aukštumas — 48 cm.
9. Planšetų trikojis pritaikintas sutapimo aparatui pastatyti.
10. Prožektorius, nes turėta galvoje, kad stebėjimų patalpose nebus elektros šviesos.
11. Sausi elementai 4.5 V.
12. Radioimtuvas, pritaikytas ilgoms bangoms, padarytas p. A. Glodenio, V. D. Universiteto fizikos katedros demonstratoriaus.

---

*) Šio aparato aprašymą ir konstantų suradimą žiūr. Matemat.-Gamtos F-to darbai VII t. 243—277 p.

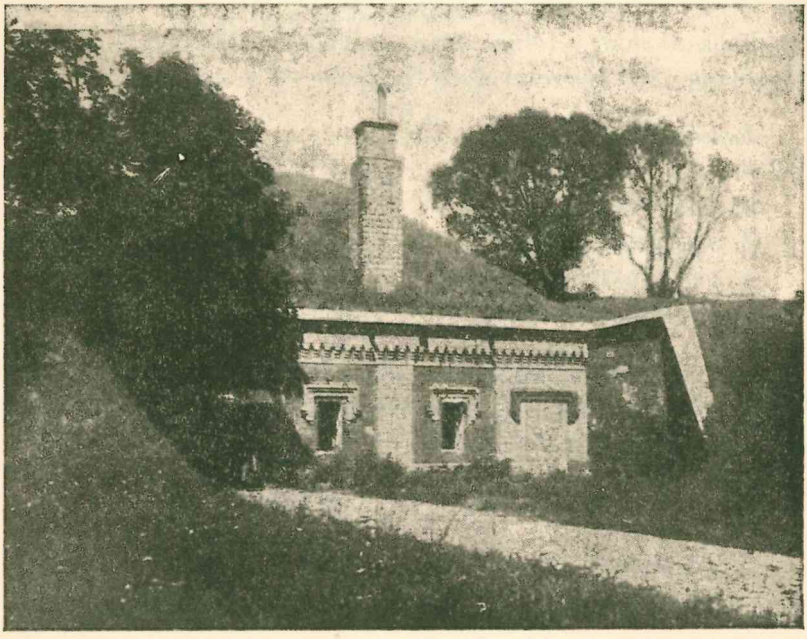


Brėž. 1. Portatyvus stovas Sterneck'o aparatui.
Tragbares Stativ für den Pendelapparat.

Darbuose dalyvavo Karo Topografijos Skyriaus leit. Žiaurys, kaipo padėjėjas ir 2 kareiviai. Susisiekimo priemonė — krovinių automobilis, kuris aptarnavo ir trianguliatorius.

Lietuvos centrinė stotis įrengta Kaune ($\varphi = 54^{0}53'.7N$; $\lambda = 23^{0}52'.2E$), Vėsulavoje, buv. I forto, 1 bat. patalpose. Ten įrengta ir astronominė observatorija. Gravimetriniams darbams pavestas 6.4 m. $\times$ 2.4 m. kambarys; jo lubos suvestos skliautu ir viduryje aukštumas 2.4 m. Grindys cementinės.

Aparatui pastatyti padarytas cementinis stulpas 70 cm.× 70 cm. × 80 cm. ir į žemę įkastas apie 1.0 m. gilumo. Sutapimo aparatas statomas ant tvirto Gauss'o medinio trikojo. Patalpa sausa, rami, nuo plento apie 150 m. Brėž. 2 duotas išorinis patalpos vaizdas.



Brėž. 2. Kauno centrinės gravimetrinės stoties išorinis vaizdas.
Die äussere Ansicht der Zentralstation in Kaunas.

Darbus pradėjome 1930 m. birželio mėn. 25 d. Temperatūra redukuojama į 10°, nes tuo būdu tenka daryti mažesnes pataisas. Svyruoklės leidome svyruoti praretintame iki 15—40 mm. ore; tad pataisų dėl oro drėgmės nebuvo reikalo daryti; tiesa, viena stebėjimų serija daryta esant atmosferos slėgimui ir tam atsitikimui vartota formula

$$d = \frac{b - 0.375\, e}{k}$$

kur b mm. atmosferos slėgimas, e abs. oro drėgmė ir $k = 760.(1+\alpha t)$; čia $\alpha = 0.0037$ ir t svyruoklių temperatūra. Amplitu-

da apskaičiuota iš formulos

$$\alpha' = \frac{3\,n}{2\,D \times 0\,000291}$$

kur α' išreikšta minutėmis, n svyruoklių atsilenkimas, atskaitytas sutapimo aparato skalės padalinimais, D mm. atstumas nuo skalės iki svyruoklių veidrodėlių; šis atstumas visoms svyruoklėms vienodas (žiūr. 4-rių svyruoklių Sterneck'o aparato aprašymą „Mat.-Gamtos F-to Darbai" VII t. 258 pusl.).

Pataisas darėme dėl:

1. amplitudos r_α;
2. temperatūros r_t;
3. sąsvyrio r_γ;
4. oro tankumo r_d;
5. chronometro ėjimo r_G;

Chronometrui patikrinti panaudojome Bordeaux ir Nauen'o signalus, priimtus klausos metodu ir gautų rezultatų tikslumas laikomas ± 0.02 sek.

Švėkšna ($\varphi = 55^0\,31'.0$, $\lambda = 21^0 37'.4$).

Stebėjimai daryti pašto rūmų rūsyje; patalpa drėgna, po gyvenamo kambario grindimis. Atstumas nuo Švėkšnos signalo 0.6 km.

Endrijavas ($\varphi = 55^0\,41'.7$, $\lambda = 21^0\,43'.8$).

Stebėjimams parinkta naujai statomo namo rūsys cementinėmis grindimis, be langų, durimis į kitą rūsį, iš kurio išeinama į orą; patalpa drėgna (visame miestelyje geresnės patalpos nerasta). Atstumas nuo Žvaginės signalo 5.5 km.

Pervelka ($\varphi = 55^0\,24'.9$, $\lambda = 21^0\,06'.3$).

Stebėjimai atlikti mokyklos rūsyje; jis stovi atskirai nuo kitų trobėsių, apipiltas storu žemės sluoksniu. Grindys plytomis grįstos. Patalpa sausa, rami. Chronometras Nr. 2525 pakeistas Nr. 2720, einančiu pagal saulės laiką. Gautieji duomenys, naudojantis chronometru Nr. 2525, atmesti. Atstumas į Vingkapo trianguliacijos punktą nuo minėto rūsio yra 4.4 km.

Kaunas

Stebėjimai baigti Kaune liepos mėn. 30 d.

Pusl. 8—9 surašyti kiekvienos ir atstojamosios svyruoklės redukuoti svyravimo periodai visose stotyse ir jų atsilenkimai nuo vidurkio.

Atskirų stebėjimų vidurinei ketvirtaningai*) klaidai μ apskaičiuoti panaudota formula

$$\mu = \sqrt{\frac{[v\,v]}{n - s}}$$

kur n ruožtų ir s stočių skaičiai. Tuo būdu $n = 22$ ir $s = 5$ ir

Svyruoklė 1: $\mu_1 = \pm \sqrt{\frac{2754}{22-5}} = \pm \sqrt{\frac{2754}{17}} = \pm 12.7$

Svyruoklė 2: $\mu_2 = \pm \sqrt{\frac{816}{17}} = \pm 6.9$

Svyruoklė 3: $\mu_3 = \pm \sqrt{\frac{1198}{17}} = \pm 8.4$

Svyruoklė 4: $\mu_4 = \pm \sqrt{\frac{1313}{17}} = \pm 8.8$

Atstojamoji svyruoklė: $\mu' = \pm \sqrt{\frac{796}{17}} = \pm 6.8$

Kadangi svyruoklių vidurinės klaidos žymiai skiriasi, tai tenka duoti joms nevienodus svorius. Žymėsime svyruoklių 1, 2, 3, 4 atitinkamai svorius p_1, p_2, p_3 ir p_4 ir

$$p_1 = \frac{1}{\mu_1^2} = \frac{1}{162} = 0.0062 \qquad p_2 = \frac{1}{\mu_1^2} = \frac{1}{48} = 0.0208$$

$$p_3 = \frac{1}{\mu_3^2} = \frac{1}{70.5} = 0.0142 \qquad p_4 = \frac{1}{\mu_4^2} = \frac{1}{77.2} = 0.0128$$

Tad, jei svyruoklės 1 svorį laikysime 1, atseit, $p_1 = 1$, tai $p_2 = 3.4$; $p_3 = 2.3$; $p_4 = 2.1$.

---

*) Toliau vietoje vidurinės ketvirtainingos klaidos vartosiu sutr. „vidurinė klaida".

Svyruoklių redukuoti

Zusammenstellung der reduzierten

Nr.	Stotis Station	Laikas Datum 1930	Ruožtas Satz Nr.	Svyruoklė 1 Pendel 0s .495	v
1	Kaunas I	VI. 26	1	8000 1	— 8
			2	7980 9	+12
		VI. 27	3	8013 5	—21
			4	7985 9	+ 7
		VII. 2	5	7992 7	0
			6	7982 9	+10
	Vidurkis ir (Mittel und) [vv]			7992 7	798
	Saulės laiku; Sonnenzeit		0s.494	4455 2	
2	Švėkšna	VII. 6	1	7903 6	— 6
			2	7901 4	— 4
		VII. 9	3	7885 9	+12
			4	7897 6	0
				7897 1	196
			0s.494	4359 9	
3	Endrijavas	VII. 13	1	7896 1	+ 1
			2	7886 6	+11
		VII. 14	3	7905 8	— 8
			4	7900 3	— 3
				7897 2	195
			0s.494	4360 0	
4	Pervelka	VII. 22	1	4367 0	—15
			2	4364 3	—12
		VII. 23	3	4336 4	+16
			4	4343 1	+ 9
	Chronometras rodė saulės laiką *) Sonnenzeit			4352 7	706
5	Kaunas II	VII. 29	1	4435 5	+25
			2	4472 3	—12
		VII. 30	3	4469 1	— 9
			4	4463 4	— 3
				4460 1	859
	Visų [vv] suma Gesamt-Quadratsummen				2754

*) Žiūr. 6 pusl.

svyravimo periodai.

Schwingunggszeiten der Pendel.

Svyruoklė 2 Pendel 0s .495	v	Svyruoklė 3 Pendel 0s .495	v	Svyruoklė 4 Pendel 0s .495	v	Atst. svyruoklė Mittl. Pendel 0s .495	v	Atst. svyruoklė su pat. dėl. svor. Mittl. Pendel, verb. wegen Gewicht Sa 0s .495	v
7663 0	+ 6	8022 5	+ 5	7900 2	+16	7896 4	+ 5	7856 3	+ 7
7668 8	+ 1	8021 0	+ 6	7911 1	+ 5	7895 4	+ 6	7858 4	+ 5
7682 6	—14	8037 7	—10	7924 3	— 8	7914 5	—13	7875 1	—12
7668 7	+ 1	8024 4	+ 3	7915 3	+ 1	7898 6	+ 3	7860 9	+ 3
7674 9	— 5	8035 6	— 8	7932 2	—16	7908 8	— 7	7871 2	— 8
7656 3	+13	8025 2	+ 2	7914 8	+ 2	7894 8	+ 7	7856 1	+ 7
7669 0	428	8027 7	238	7916 3	606	7901 4	337	7863 0	340
4132 4		4490 2		4379 0		4364 2		4325 9	
7536 5	+ 1	7942 1	— 5	7868 3	— 1	7812 6	— 3	7768 7	— 2
7533 1	+ 4	7919 4	+18	7868 3	— 1	7805 6	+ 4	7761 1	+ 5
7533 7	+ 4	7946 3	— 9	7868 5	— 1	7808 6	+ 1	7766 7	0
7546 0	— 9	7941 1	— 4	7866 6	+ 1	7812 8	— 3	7770 8	— 4
7537 4	114	7937 2	446	7867 9	4	7809 9	35	7766 8	45
4001 2		4400 0		4330 8		4272 9		4230 0	
7553 5	+ 1	7929 0	— 2	7831 4	— 3	7802 5	+ 1	7761 6	— 1
7553 3	+ 1	7928 9	— 1	7831 5	— 3	7800 1	+ 1	7760 4	0
7559 8	— 5	7931 7	— 4	7822 0	+ 6	7804 8	— 3	7763 5	— 3
7551 8	+ 3	7918 5	+ 9	7828 5	0	7799 8	+ 2	7758 0	+ 2
7554 6	36	7927 0	102	7828 4	54	7801 8	15	7760 9	14
4018 3		4389 7		4291 4		4264 9		4224 1	
0s.494		0s.494		0s.494		0s.494		0s.494	
4020 1	— 4	4345 7	+ 4	4286 2	0	4254 8	— 3	4212 5	— 2
4025 4	— 9	4364 2	—15	4305 9	—19	4265 0	—14	4223 9	—13
4012 9	+ 4	4339 2	+10	4279 4	+ 7	4242 0	+ 9	4202 9	+ 8
4007 2	+ 9	4350 3	— 1	4275 9	+11	4244 1	+ 7	4203 6	+ 7
4016 4	194	4349 8	342	4286 8	531	4251 5	335	4210 7	286
4122 6	— 3	4484 5	+ 6	4389 0	— 2	4357 9	+ 7	4320 8	+ 3
4118 5	+ 1	4493 6	— 3	4394 2	— 7	4369 6	— 5	4327 3	— 4
4122 0	— 3	4487 8	+ 3	4379 6	+ 8	4364 6	0	4323 1	0
4114 6	+ 5	4494 4	— 4	4386 9	+ 1	4364 8	0	4323 2	0
4119 4	44	4490 1	70	4387 4	118	4364 2	74	4323 6	25
	816		1198		1313		796		694

Pusl. 9 paskutinėje vertik. eilėje surašyti atstojamosios svyruoklės svyravimo periodai, kai kiekvienai svyruoklei suteiktas jos svoris. Tuo būdu atstojamosios svyruoklės

$$\mu = \pm \sqrt{\frac{694}{17}} = \pm 6.4$$

Atstojamosios svyruoklės vidurinė klaida μ_a lauko stočiai apskaičiuota iš formulos

$$\mu_a = \mu \sqrt{\frac{s}{n}} = \pm 6.4 \sqrt{\frac{5}{22}} = \pm 3.1.$$

Kiekvienos svyruoklės vidurinė klaida susidaro iš sistematiškos k ir atsitiktinos m, kurias jungia lygtys:

$$\begin{cases} m^2 + k^2 = \dfrac{\mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_3^2 + \mu_4^2}{4} \\ \dfrac{m}{4} + k^2 = \mu^2 \end{cases}$$

Įstatę atitinkamų dydžių reikšmes, gauname

$$\begin{cases} m^2 + k^2 = \dfrac{2754 + 816 + 1198 + 1313}{4 \times 17} = \dfrac{6081}{4 \times 17} \\ \dfrac{m^2}{4} + k^2 = \dfrac{694}{17} \end{cases}$$

Iš tų lygčių išeina, kad

$$m = \pm 8.0 \text{ ir } k = \pm 5.0.$$

Dabar surasime vidurinės klaidos didumą λ dėl svyruoklių pailgėjimo. Šiuo reikalu sudarysime lentelę, kurioje ir žymima ruožtų skaičių kiekvienoje stotyje; $q = \frac{1}{r}$; S_a — svyr 1, S_a — svyr. 2, S_a — svyr. 3, S_a — svyr. 4 reiškia skirtumai tarp atstojamosios svyruoklės su pataisa dėl svorio ir svyruoklės 1, 2, 3 ir 4 vidurinės reikšmės tam tikros stoties.

Lentelė. Tabelle.

	Stotis Station	r	$q = \frac{1}{r}$	S_a — Svyr. Pend. 1		S_a — Svyr. Pend. 2		S_a — Svyr. Pend. 3		S_a — Svyr. Pend. 4	
					v		v		v		v
1	Kaunas I	6	0.167	—129	—6	+194	+11	—164	+ 4	— 53	—19
2	Švėkšna	4	0.250	—131	—4	+229	—24	—161	+ 1	—101	+29
3	Endrijavas	4	0.250	—137	+2	+206	— 1	—167	+ 7	— 68	— 4
4	Pervelka	4	0.250	—142	+7	+194	+11	—139	—21	— 76	+ 2
5	Kaunas II	4	0.250	—137	+2	+204	+ 1	—167	+ 7	— 64	— 8
			0.233	—135	109	+205	820	—160	556	— 72	1286

Tarp tų dydžių yra pareinamybė:

$$8\lambda^2 + 3q\,m^2 = \frac{[vv]}{\varphi - 1}\ ^{*})$$

Vietoje m įstatysime jo reikšmę iš pusl. 10; kitus duomenis imsime iš ką tik parašytos lentelės. Tad

$$8\lambda^2 + 3x\ 0.233\ (8.0)^2 = \frac{109 + 820 + 556 + 1286}{4} = \frac{2771}{4} \text{ ir}$$

$$\lambda = \pm 9.0.$$

Dabar suskaičiuosime stebėjimų tikslumą.

1. Atstojamosios svyruoklės vidurinė klaida (pusl. 9).

Kaunas I: $\pm 3^s.4 \times 10^{-7}$

Kaunas II: $\pm 1.4 \times 10^{-7}$

Vadinasi, vidurinė klaida centralinei stočiai Kaunui bus

$$\pm 1^s.8 \times 10^{-7}$$

2. Atstojamosios svyruoklės vidurinė klaida lauko stotyse bus (pusl. 10).

$$\pm 3.1 \times 10^{-7}.$$

3. Vidurinė klaida dėl sąsvirio

Kaunas: $\pm 0^s.2 \times 10^{-7}$

Lauko stotys: $\pm 0^s.4 \times 10^{-7}$.

*) Veröffentlichung des Preussischen Geodätischen Institutes. Folge Nr. 106. Relative Bestimmung des Schwerkraft auf 115 Stationen in Norddeutschland. S. 26. Potsdam. 1931.

4. Vidurinė klaida dėl oro tankumo, kuriame svyruoklės svyravo ir svyruoklių temperatūros pasikeitimų.

Atstojamosios svyruoklės dėl temperatūros ir oro tankumo konstantos yra:**)

$$k_t = (+ 2^s.25 \pm 0^s.09) \times 10^{-7} \text{ ir } k_d = (+ 676^s.28 \pm 3^s.28) \times 10^{-7}$$

Atsižvelgiant ir svyruoklių t-ros ir oro tankumo svyravimus Kaune ir lauko stotyse, apskaičiuotoji vidurinė klaida dėl minėtų pasikeitimų bus

$$\pm 0^s.3 \times 10^{-7}$$

5. Laiko signalai priimti klausos metodu su tikslumu $\pm 0^s.02$; tai sudaro vidurinę klaidą:

$$\pm 1^s.2 \times 10^{-7}$$

6. Vidurinė klaida dėl svyruoklių pailgėjimo:

$$\pm 9^s.0 \times 10^{-7}$$

Tad bendra visų 1930 metais darytų matavimų vidurinė klaida M laikoma:

$$M = \pm 1^s.0 \times 10^{-7} \times$$

$$\times \sqrt{(1.8)^2 + (3.1)^2 + (0.2) + (0.1)^2 + (0.3)^2 + (1.2)^2 + (9.0)} =$$
$$= \pm 9^s.8 \times 10^{-7}$$

ir tai sudaro

$$Mg = \pm 0.0037 \frac{cm}{sek^r} = \pm 3.7 \text{ mgal} \left[1 \text{ gal} = 1 \frac{cm}{sek^2}\right]$$

Vadinasi, lauko stočių žemės traukos pagreitinimas (g) iš gautų duomenų galima apskaičiuoti centrinės stoties atžvilgiu (Kaunas) su tikslumu ± 3.7 mgal.

**) E. o. prof. K. Sleževičius. 4-rių svyruoklių Sterneck'o aparatas ir jo konstantų nustatymas. V. D. U. Matematikos-Gamtos Fakulteto darbai VII t. p. 273.

Zusammenfassung.

Im Jahre 1930 wurden die gravimetrischen Arbeiten mit dem Sterneckschen Pendelapparat in folgender Reihe erledigt: Kaunas — Švėkšna — Endrijavas — Pervelka — Kaunas. Diese Feldstationen befinden sich in der Nähe folgender Triangulationsignale: Švėkšna 0,6 km., Žvaginė 5.5 km., Vingkapas 4.4 km. Kaunas — Zentralstation. Als Apparatur kam zur Anwendung:

1. Vierpendelapparat nach Sterneck Nr. 90189. Die Beschreibung dieses Apparates und die Bestimmung seiner Konstanten finden sich in „Mémoire de la Faculté des Sciences de l'Universitè de Vytautas le Grand 1931—1932" S. 243—277.
2. Vier Invarpendel, benummert 1, 2, 3, 4.
3. Koinzidenzapparat Nr. 90813.
4. Luftpumpe.
5. Zwei Niveau.
6. Chronometer Ulysse Nardin Nr. 2525 u. Nr. 2570.
7. Riefler - Relais.
8. Tragbares Stativ für den Pendelapparat. Die Zeichnung findent sich auf Seite 4.
9. Dreifuss zum Gebrauch des Koinzidenzapparates.
10. Projektor zur Beleuchtung.
11. Trockenelemente 4.5 V.
12. Radioempfänger.

Die Zeitsignale wurden mit der Ohrmethode aufgenommen.

Die Zentralstation befindet sich in Kaunas ($\varphi = 54^{0}53'.7$, $\lambda = 23^{0}52'2$) vereint mit dem Astronomischen Observatorium. Ihre äussere Ansicht zeigt Bild, Seite 5. Zur Erfassung der Schwingungszeit wurden die Schwingungen eines Pendel verwandt, und zwar aus 60 Koinzidenzen. Korrektionen wurden eingeführt wegen: Amplitude, Temperatur, Mitschwingung, Luftdichte und Chronometergang.

Die reduzierten Schwingungszeiten der Pendel finden sich auf Seite 8—9 zusammengestellt.

Die mittleren Fehler der einzelnn Bobachtungn sind:

Pendel 1 : $\mu_1 = \pm 12.7$; Pendel 3 : $\mu_3 = \pm 8.4$
„ 2 : $\mu_2 = \pm 6.9$ „ 4 : $\mu_4 = \pm 8.8$
Mittl. Pendel : $\mu' = \pm 6.8$.

Unter Bezugnahme auf die Gewichte der einzelnen Pendel ergibt sich folgende mittlere Fehler:

$$\mu = \pm 6.4.$$

Für die einzelne Feldstation findet man den mittl. Fehler der mittleren Pendel (S_a) zu:

$$\mu_a = \pm 3 \cdot 1.$$

Der sistematische Fehler k und der zufällige Fehler m der Pendel sind (Seite 10):

$$k = \pm 5 \cdot 0; \; m = \pm 8 \cdot 0.$$

Unter Anwendung der Formel:

$$8\lambda^2 + 3qm^2 = \frac{[v\,v]}{S-1}$$

ist der mittlere Fehler λ für die Pendelverlängerung (Seite 9):

$$\lambda = \pm 9 \,.\, 0.$$

Genauigkeit der Beobachtungen.

1. Der mittlere Fehler der Beobachtungen der Schwingungszeiten des mittleren Pendel (S_a) ist (Seite 9):

Kaunas I: $\pm 3^s \,.\, 4 \times 10^{-7}$; Kaunas II: $\pm 1^s \,.\, 4x\, 10^{-7}$.

Der mittlere Fehler des mittels aus beiden Werten:

$$\pm 1^s \cdot 8 \times 10^{-7}.$$

2. Der mittlere Fehler der Beobachtungen der Schwingungszeiten Sa auf einer Feldstation ist:

$$\pm 3^s \cdot 1 \times 10^{-7}.$$

3. Der mittlere Fehler einer Mitschwingungsbestimmung:

Kaunas: $\pm 0^s \cdot 2 \times 10^{-7}$; Feldstation: $\pm 0 \cdot 4 \times 10^{-7}$.

4. Der mittlere Fehler wegen der Dichte der Luft, in welcher die Pendel schwangen und wegen Temperaturänderung der Pendel ist errechnet worden zu: $\pm 0^s \cdot 3 \times 10^{-7}$.

5. Die Zeitsignale nach Ohrmethode sind mit einer Genauigkeit von ± 0.02 sek. aufgenommen worden, welches einen mittleren Fehler von $\pm 1^s \cdot 2 \times 10^{-7}$ bedingt.

6. Der mittlere Fehler wegen Pendelverlängerung ergab sich zu:

$$\pm 9^s \cdot 0 \times 10^{-7}.$$

In Summe ergibt sich der mittlere Fehler des Unterschiedes der Beobachtungen der Schwingungszeiten des mittleren Pendels in Kaunas im Vergleich zu dem entsprechenden Werte auf einer Feldstation zu:

$$M = \pm 1^s \cdot 0 \times 10^{-7} \times$$

$$\times \sqrt{(1 \cdot 8)^2 + (3 \cdot 1)^2 + (0 \cdot 2)^2 + (0 \cdot 4)^2 + (0 \cdot 3)^2 + (1 \cdot 2)^2 + (9 \cdot 0)} =$$

$$= \pm 9^s \cdot 8 \times 10^{-7}.$$

Der mittlere Fehler für den Unterschied einer Feldstation gegen Kaunas

$$M_g = \pm 0 \cdot 9037 \frac{cm}{sek^2} = \pm 3 \cdot 7 \text{ mgal}.$$

Gravimetriniai darbai 1931 m.

1930 metais gravimetrinių darbų metu kai kuriose svyruoklėse atsirado dėmės; tai buvo gyvsidabrio amalgama. Jos reikėjo nuvalyti; be to, buvo reikalo suderinti svyruoklių svyravimų periodus, nes manyta daryti matavimus, leidžiant svyruoti 2 svyruoklės kartu; tam reikia, kad svyruojančiosios kartu svyruoklės turėtų beveik visiškai vienodus svyravimo periodus. Svyruoklių paauksinimą ir jų periodų suderinimą atliko firma „Askania - Werke" Berlyne. Darbai pradėti birželio mėn. ir laikytasi tvarkos: leidžiama svyruoti kartu svyruoklės 1 ir 3, 2 ir 4. Viena pora svyruoja nuo 9 v 15 m iki 12 v 30 m, anroji—nuo 13 v 15 m iki 20 v 30 m, vėl antroji pora nuo 21 v 15 m iki 0 v 15 m sekančios dienos; paskui pirmoji nuo 1 v 15 m iki 8 v 30 m ir t. t.; žodžiu, pora svyruoklių pakaitomis svyruoja nuo laiko signalo priėmimo iš Bordeaux iki jo priėmimo iš Naueno. Tuo metodu atlikti stebėjimai Kaunas—Vilkaviškis—Kaunas—Tauragė—Katyčiai—Piktupėnai. Atvykus į Girdiškę teko atsisakyti nuo šio metodo, nes netikėtai svyruoklė 3 sutrumpėjo, atseit, jos svyravimo periodas sumažėjo ca. 300×10^{-7} sek.; svyruoklės sutrumpėjimas įvyko netikėtai ir, rodos, be išorinės priežasties, nes pervažiavimo metu iš vienos stebėjimų vietos į kitą laikytasi nustatytos tvarkos ir visa daryta atsargiai. Tad Girdiškyje vėl teko daryti senuoju metodu, nes svyruoklių 1 ir 3 svyravimo periodai buvo labai skirtingi ir dėl to daryti matavimai leidžiant svyruoti tik vienai svyruoklei. Sutapimų, kaip ir 1930 m., imta 60. Darbai atlikti: Girdiškė—Kaunas—Kvėdarna — Tverai — Telšiai — Luokė — Kaunas. Nors pirmuoju metodu nebuvo užbaigtas stebėjimų ciklas, nes pradėtas Kaune ir baigtas Piktupėnuose, bet atliktus matavimus tose stotyse laikau priimtinais, nes 1932 m. kartota matavimai Tauragėje ir Telšiuose ir gauti duomenys pakankamai sutapo. Šių metų darbus padėjo vykdyti Karo Topografijos Skyriaus tarnautojas p. R. Pesys, bet pačių stebėjimų jis nedarė.

Vilkaviškis ($\varphi = 54^0\,39'\cdot 2$, $\lambda = 23^0\,2'\cdot 4$).

Matavimai daryti Valstyb. Gimnazijos rūmų rūsyje. Patalpa erdvi, sausa, bet grindys nevisai patvarios, plytomis grįstos. Ši stotis neįeina į Pabaltijos Valstybių Geodetinės Komisijos nustatytą triangulіacijos tinklą.

Tauragė ($\varphi = 55^0\,15'\cdot 1$; $\lambda = 22^0\,17'\cdot 4$).

Darbai atlikti Lietuvos Banko Tauragės Skyriaus rūsyje. Patalpa sausa, erdvi, grindys pakankamai tvirtos. Atstumas nuo Antšunės triang. signalo 3.3 km.

Katyčiai ($\varphi = 55^0\,17'\cdot 3$; $\lambda = 21^0\,49'\cdot 6$).

Stebėjimai atlikti gyvenamų namų rūsyje; patalpa drėgna, grindys cementinės; smarkus važiavimas gatvėmis bent kiek veikia svyruokles. Stengtasi daryti observacijas ramiu laiku. Atstumas nuo Akmoniškių signalo 2.6 km.

Piktupėnai ($\varphi = 55^0\,09'\cdot 3$; $\lambda = 21^0\,59'\cdot 3$).

Matavimams panaudotas gyvenamų namų rūsys; patalpa gera, erdvi, sausa; grindys cementinės. Atstumas nuo Nepertlaukio signalo 6.1 km.

Girdiškė ($\lambda = 55^0\,27'\cdot 9$; $\lambda = 22^0\,31'\cdot 3$)

Stebėjimai atlikti ūkininko rūsyje; patalpa sausa, pakankamai erdvi, grindys cementinės. Rūsys pastatytas skyrium nuo kitų trobesių. Atstumas nuo triang. signalo Gegužkalnyj 2.8 km.

Kvėdarna ($\varphi = 55^0\,33'\cdot 3$; $\lambda = 21^0\,59'\cdot 9$).

Stebėjimus darėme rūsyje; nors jis stovėjo atskirai nuo kitų trobesių, bet juo reikėjo pasitenkinti tik dėl to, kad kito nerasta. Patalpa drėgna. Tuo laiku dėjo gatvės grindinį ir skaldė akmenis. Nors stebėjimams buvo parinktas laikas, kai darbai ėjo be trenksmų, smūgių (buvo tartasi šiuo reikalu su darbininkais), bet vis dėlto visiško ramumo negalima buvo pasiekti. Šios patalpos atstumas nuo Kukštynės signalo yra 2.7 km.

Tverai ($\varphi = 55^0\,43'\cdot 9$; $\lambda = 22^0\,9'\cdot 0$).

Patalpa, kur buvo atlikti darbai sausa, bet labai ankšta; grindys cementinės. Atstumas nuo Lopaičių signalo 2.5 km.

Telšiai ($\varphi = 55^0\,59'\cdot 0$; $\lambda = 22^0\,15'\cdot 4$).

Darbai atlikti Vyskupo Valančiaus gimnazijos rūmų rūsyje. Patalpa erdvi, gana sausa, grindys cementinės, bet cemento sluoksnis plonas, tad sąsvyris gautas kiek didesnis, kaip kitur. Atstumas nuo Anuolėnų signalo 4.1 km.

Luokė ($\lambda = 55^0\,53'\cdot 5$; $\lambda = 22^0\,31'\cdot 2$).

Patalpa stebėjimams tinkama; rūsys sausas, stovi atskirai nuo kitų trobesių. Atstumas nuo Šatrijos signalo 2.9 km.

Šių metų stebėjimai baigti Kaune. Kadangi laiko signalų priėmimas sukėlė kai kurių abejonių, tai buvo daryta dar viena stebėjimų serija Kaune 1932 m. vasario mėn. 9—10 d. ir tų stebėjimų duomenys prijungti prie 1931 metų stebėjimų.

Pusl. 20—23 surašyti kiekvienos ir atstojamosios svyruoklių redukuoti svyravimo periodai visose minėtose stotyse ir jų atsilenkimai nuo vidurkio.

Atskirų stebėjimų vidurinė klaida kiekvienai svyruoklei bus:

Svyruoklė 1: $\mu_1 = \pm\sqrt{\frac{[vv]}{n-s}} = \pm\sqrt{\frac{1946}{40-14}} = \pm 8\cdot 7.$

Svyruoklė 2: $\mu_2 = \pm\sqrt{\frac{2677}{26}} = \pm 10\cdot 1.$

Svyruoklė 3: $\mu_3 = \pm\sqrt{\frac{866}{26}} = \pm 8\cdot 5.$

Svyruoklė 4: $\mu_4 = \pm\sqrt{\frac{2743}{26}} = \pm 10\cdot 3.$

Atstojamoji svyruoklė: $\mu' = \pm\sqrt{\frac{1202}{26}} = \pm 6\cdot 8.$

Ir šiuo atveju svyruoklių klaidos žymiai skiriasi; tad tenka duoti joms nevienodus svorius. Žymėdami svyruoklių 1, 2, 3 ir 4 atitinkamai svorius p_1, p_2, p_3 ir p_4, gausime, kad

$$p_1 = \frac{1}{\mu_1^2} = \frac{1}{74 \cdot 85} = 0 \cdot 0134; \quad p_2 = \frac{1}{\mu_2^2} = \frac{1}{102 \cdot 96} = 0 \cdot 0097$$

$$p_3 = \frac{1}{\mu_2^2} = \frac{1}{71 \cdot 77} = 0 \cdot 0139; \quad p_4 = \frac{1}{\mu_4^2} = \frac{1}{105 \cdot 5} = 0 \cdot 0095.$$

Laikysime svyruoklės 4 svorį 1; vadinasi, $p_4=1$; tuomet $p_1=1.4$, $p_2=1.0$, $p_3=1.5$.

Pusl. 21 ir 23 paskutinėje vertik. eilėje surašyti atstojamosios svyruoklės svyravimo periodai, kai kiekvienai svyruoklei suteiktas jos svoris. Tuo būdu atstojamosios svyruoklės

$$\mu = \pm \sqrt{\frac{1162}{26}} = \pm 6 \cdot 7.$$

Atstojamosios svyruoklės vidurinė klaida μ_a lauko stočiai bus:

$$\mu_a = \mu \sqrt{\frac{s}{n}} = \pm 6 \cdot 7 \sqrt{\frac{14}{40}} = \pm 4 \cdot 0.$$

Dabar apskaičiuosime sistematišką k ir atsitiktinąją m klaidas iš lygčių:

$$\begin{cases} m^2 + k^2 = \dfrac{\mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_3^2 + \mu_4^2}{4}. \\ \dfrac{m_2}{4} + k^2 = \mu^2. \end{cases}$$

Įstatę atitinkamų dydžių reikšmes, gausime

$$\begin{cases} m^2 + k^2 = \dfrac{1946 + 2677 + 1866 + 2743}{4 \times 26} = \dfrac{9232}{4 \times 26} \\ \dfrac{m^2}{4} + k^2 = \dfrac{1162}{26}. \end{cases}$$

Iš tų lygčių išeina, kad

$$m = \pm 7 \cdot 7; \quad k = \pm 5 \cdot 5.$$

Nr.	Stotis Station	Laikas Datum 1931	Ruožtas Satz Nr.	Svyruoklė 1 Pendel 0s .494	v
1	Kaunas I	VI. 16	1	6703 1	— 6
		VI. 17	2	6692 4	+ 5
	Vidurkis (Mittel) ir (und) [v v]			6697 8	61
2	Vilkaviškis	VI. 21	1	6784 5	+ 3
		VI. 22	2	6791 3	— 4
				6787 9	25
3	Kaunas II	VI. 26	1	6734 4	+10
		VI. 27	2	6755 2	—11
				6744 8	221
4	Tauragė	VII. 7	1	6633 2	+ 2
		VII. 8	2	6636 9	— 1
				6635 0	5
5	Katyčiai	VII. 12	1	6680 6	— 9
			2	6662 8	+ 9
				6671 2	162
6	Piktupėnai	VII. 16	1	6662 9	0
			2	6662 9	0
				6662 9	0
7	Girdiškė	VII. 20	1	6702 3	—12
			2	6685 1	+ 5
			3	6683 6	+ 7
				6690 3	218
8	Kaunas III	VII. 25	1	6707 2	— 2
			2	6699 1	+ 6
		VII. 26	3	6708 7	— 3
			4	6705 5	0
				6705 1	49

Svyruoklė 2 Pendel 0s .494	v	Svyruoklė 3 Pendel 0s .494	v	Svyruoklė 4 Pendel 0s .494	v	Atst. svyruoklė Mittl. Pendel 0s .494	v	Atst. svyruoklė su pat. dėl svor. Mittl. Pendel, verb. wegen Gewicht Sa 0s .494	v
6720 7	+ 6	6671 6	— 1	6665 1	+12	6690 1	+ 3	6689 3	+ 2
6732 3	— 6	6670 1	0	6689 0	—12	6695 9	— 3	6693 0	— 2
6726 5	72	6670 8	1	6677 0	288	6693 0	18	6691 2	8
6774 8	+ 4	6722 1	+ 5	6744 8	+ 6	6756 5	+ 5	6755 3	+ 5
6781 7	— 3	6733 7	— 6	6756 8	— 6	6765 9	— 4	6764 7	— 4
6778 2	25	6727 9	71	6750 8	72	6761 2	41	6760 0	41
6664 8	+ 7	6702 7	+11	6617 9	+10	6679 9	+10	6686 7	+10
6677 9	— 6	6725 1	—12	6637 1	—10	6698 8	— 9	6706 2	—10
6671 4	85	6713 9	265	6627 5	200	6689 4	181	6696 4	200
6545 5	+ 8	6561 1	+ 9	6559 6	—14	6574 8	+ 2	6578 2	+ 2
6561 9	— 8	6580 2	—10	6531 5	+14	6577 6	— 1	6582 7	— 2
6653 7	128	6570 6	181	6545 6	392	6576 2	5	6580 4	8
6666 8	+ 4	6642 3	+ 1	6612 1	+ 6	6650 4	+ 1	6652 1	— 1
6673 6	— 3	6644 3	— 1	6625 5	— 7	6651 6	0	6651 7	0
6670 2	25	6643 3	2	6618 8	85	6651 0	1	6651 9	1
6678 1	—13	6610 4	+ 4	6625 5	—14	6644 2	+ 6	6642 3	— 4
6652 2	+13	6619 4	— 5	6596 7	+15	6632 8	— 6	6633 9	+ 5
6665 2	338	6614 9	41	6611 1	421	6638 5	72	6638 1	41
6670 7	—18	6367 4	—10	6609 5	+ 1	6587 5	—10	6574 4	—10
6645 1	+ 7	6341 0	+16	6600 2	+10	6567 8	+10	6554 3	+10
6640 1	+12	6363 5	— 6	6622 4	—12	6577 4	0	6564 2	0
6652 0	517	6357 3	392	6610 7	245	6577 6	200	6564 3	200
6706 6	—11	6367 3	+ 3	6645 9	— 3	6606 7	— 3	6590 5	— 3
6680 6	+15	6359 6	+11	6635 8	+ 7	6593 8	+10	6578 5	+ 9
6695 0	0	6375 7	— 5	6637 4	+ 5	6604 2	— 1	6589 4	— 2
6701 1	— 6	6377 8	— 7	6651 9	— 9	6609 1	— 6	6593 3	— 6
6695 8	382	6370 1	204	6642 8	164	6603 4	146	6587 9	130

Nr.	Stotis Station	Laikas Datum 1931	Ruožtas Satz Nr.	Svyruoklė 1 Pendel 0s .494	v	Svyruoklė 2 Pendel 0s .494	v	Svyruoklė 3 Pendel 0s .494	v	Svyruoklė 4 Pendel 0s .494	v	Atst. svyruoklė Mittl. Pendel 0s .494	v	Atst. svyruoklė su pat. dėl svor. Mittl. Pendel, verb. wegen Gewicht. Sa 0s .494	v
9	Kvėdarna	VII. 30	1	6639 8	+ 8	6631 5	+ 3	6320 6	+ 1	6605 4	+ 1	6549 3	+ 3	6533 4	+ 3
			2	6659 5	—12	6638 7	— 4	6312 8	+ 8	6609 7	— 3	6555 2	— 3	6539 0	— 3
			3	6634 6	+13	6624 7	+10	6319 6	+ 2	6603 7	+ 3	6545 7	+ 7	6529 8	+ 7
		VII. 31	4	6654 7	— 7	6644 8	—10	6330 9	— 9	6607 8	— 1	6559 6	— 7	6544 0	— 8
				6647 2	426	6634 9	225	6321 0	150	6606 6	20	6552 4	116	6536 6	131
10	Tverai	VIII. 3	1	6617 5	+ 1	6593 9	+ 3	6289 5	+ 5	6537 1	+ 9	6509 5	+ 5	6496 1	+ 4
			2	6608 0	+10	6583 7	+13	6293 9	+ 1	6538 9	+ 8	6506 1	+ 8	6492 8	+ 8
			3	6626 4	— 8	6599 4	— 3	6280 0	+ 6	6558 0	—12	6518 0	— 4	6503 3	— 3
		VIII. 4	4	6623 8	— 5	6608 8	—12	6306 4	—12	6552 4	— 6	6522 8	— 8	6509 0	— 9
				6618 9	190	6596 4	331	6294 4	206	6546 6	325	6514 1	169	6500 3	170
11	Telšiai	VIII. 8	1	6569 9	+ 5	6545 6	+ 4	6226 8	+ 6	6525 0	— 1	6466 8	+ 4	6450 8	+ 4
			2	6572 9	+ 2	6546 8	+ 3	6229 1	+ 3	6521 5	+ 3	6467 6	+ 3	6451 8	+ 3
			3	6574 3	0	6547 0	+ 2	6233 6	— 1	6520 0	+ 4	6468 7	+ 2	6453 3	+ 1
		VIII. 9	4	6582 9	— 8	6560 0	—11	6240 0	— 8	6531 9	— 7	6478 7	— 8	6462 8	— 8
				6574 5	93	6549 8	150	6232 8	110	6524 6	75	6470 4	93	6454 7	90
12	Luokė	VIII. 12	1	6581 8	+10	6549 0	+ 5	6216 5	+ 3	6523 9	— 3	6467 8	+ 4	6451 5	+ 4
			2	6589 2	+ 2	6555 3	— 1	6223 7	— 4	6519 7	+ 1	6472 0	— 1	6456 2	— 1
		VIII. 13	3	6602 2	—11	6557 6	— 3	6218 6	+ 1	6516 8	+ 4	6473 8	— 2	6458 2	— 3
				6591 1	225	6554 0	35	6219 6	26	6520 1	26	6471 2	21	6455 3	26
13	Kaunas IV.	VIII. 20	1	6686 9	— 8	6680 5	— 2	6389 7	+ 2	6647 0	— 4	6601 0	— 4	6586 5	— 3
			2	6669 4	+ 9	6675 4	+ 3	6393 8	— 2	6640 6	+ 3	6594 8	+ 3	6580 4	+ 3
				6678 2	145	6678 0	13	6391 8	8	6643 8	25	6597 9	25	6583 4	18
14	Kaunas V.	1932. II. 9	1	6708 5	— 4	6692 3	— 6	6378 6	+ 8	6622 2	+15	6600 4	+ 3	6586 6	+ 3
			2	6697 4	+ 7	6681 3	+ 5	6396 8	—10	6645 1	— 8	6605 2	— 2	6591 4	— 1
		II. 10	3	6710 9	— 6	6697 3	—11	6389 2	— 3	6647 4	—10	6611 2	— 8	6596 7	— 7
			4	6699 9	+ 5	6673 9	+13	6380 7	+ 6	6633 5	+ 4	6597 0	+ 6	6583 3	+ 6
				6704 2	126	6686 2	351	6386 3	209	6637 0	405	6603 6	114	6589 5	98
	Visų [vv] suma Gesamt-Quadratsummen				1946		2677		1866		2743		1202		1162

Dabar surasime vidurinės klaidos didumą dėl svyruoklių pailgėjimo. Šiuo reikalu surašysime lentelę analogiškai, kaip tai padaryta pusl. 11.

Lentelė. Tabelle.

Nr.	Stotis Station	r	$\frac{1}{r}$	s_a - Svyr. Pend. 1	v	s_a - Svyr. Pend. 2	v	s_a - Svyr. Pend. 3	v	s_a - Svyr. Pend. 4	v
1	Kaunas I	2	0.500	— 6	—23	—35	+10	+21	— 2	+14	0
2	Vilkaviškis	2	0.500	—27	— 2	—18	— 7	+33	—14	+10	+ 4
3	Kaunas II	2	0.500	—52	+23	—25	0	+17	+ 2	+17	— 3
4	Tauragė	2	0.500	—45	+16	—27	+ 2	+10	+ 9	+10	+ 4
5	Katyčiai	2	0,500	—20	— 9	—19	— 6	+ 8	+11	+ 8	+ 6
6	Piktupėnai	2	0.500	—24	— 5	—27	+ 2	+24	— 5	+24	—10
				—29		—25		+19		+14	
7	Girdiškė	3	0.333	—126	+ 9	—88	— 9	+207	+ 5	—46	—12
8	Kaunas III	4	0.250	—118	+ 1	—108	+11	+217	— 5	—55	— 3
9	Kvėdarna	4	0.250	—111	— 6	—98	+ 1	+215	— 3	—70	+12
10	Tverai	4	0.250	—118	+ 1	—96	— 1	+206	+ 6	—46	—12
11	Telšiai	4	0.250	—120	+ 3	—95	— 2	+222	—10	—70	+12
12	Luokė	3	0.333	—136	+19	—99	+ 2	+236	—24	—65	+ 7
13	Kaunas IV	2	0.500	— 95	—22	—95	— 2	+192	+20	—60	+ 2
14	Kaunas V	4	0.250	—115	— 2	—97	0	+203	+ 9	—48	—10
	[v v]		0.388	—117	2401	—97	409	+212	1683	—58	915

Iš formulos

$$8\lambda^2 + 3qm^2 = \frac{[vv]}{s-1}$$

rasime, kad vidurinė klaida λ dėl pailgėjimo turės reikšmę

$$8\lambda^2 + 3 \times 0 \cdot 388 \times (7 \cdot 7)^2 = \frac{2401 + 409 + 1683 + 915}{13} = \frac{5408}{13}.$$

$$\lambda = \pm 6 \cdot 6.$$

Dabar suskaičiuosime stebėjimų tikslumą.

1. Atstojamosios svyruoklės vidurinė klaida (pusl. 20 ir 22).

Kaunas I: $\pm 2^s \cdot 0 \times 10^{-7}$.
Kaunas II: $\pm 10 \cdot 0 \times 10^{-7}$.
Kaunas III: $\pm 3.3 \times 10^{-7}$.
Kaunas IV: $\pm 3.5 \times 10^{-7}$.
Kaunas V: $\pm 3.8 \times 10^{-7}$.

Vadinasi, vidurinė klaida centralinei stočiai Kaunui bus

$$\pm 2^s \cdot 4 \times 10^{-7}.$$

2. Atstojamosios svyruoklės vidurinė klaida lauko stotyse

$$\pm 4^s \cdot 0 \times 10^{-7}.$$

3. Vidurinė klaida dėl sąsvyrio

Kaunas: $\pm 0^s \cdot 2 \times 10^{-7}$.
Lauko stotys: $\pm 0 \cdot 4 \times 10^{-7}$.

4. Vidurinė klaida dėl oro tankumo, kuriame svyruoklės svyravo ir svyruoklių temperatūros pasikeitimų:

$$\pm 0^s . 4 \times 10^{-7}.$$

5. Laiko signalai priimti klausos metodu su tikslumu $\pm$ 0.02 sek.; tai sudaro vidurinę klaidą:

$$\pm 1^s . 2 \times 10^{-7}.$$

6. Vidurinė klaida dėl svyruoklių pailgėjimo:

$$\pm 6^s . 6 \times 10^{-7}.$$

Tad bendra visų 1931 metais darytų matavimų vidurinė klaida M laikoma:

$$M = 1^s . 0 \times 10^{-7} \times$$

$$\times \sqrt{(2.4)^2 + (4.0)^2 + (0.2)^2 + (0.4)^2 + (0.4)^2 + (1.2)^2 + (6.6)^2} =$$
$$= \pm 8^s . 2 \times 10^{-7}.$$

ir tai sudaro:

$$Mg = \pm 0.0031 \frac{cm}{sek.^2} = \pm 3.1 \text{ mgal}.$$

Zusammenfassung

Im Jahre 1931 wurde die Schwingungszeit der Pendel in der Reihefolge Kaunas — Vilkaviškis (geht in den Triangulationsnetz nicht ein) — Kaunas — Tauragė — Katyčiai — Piktupėnai auf Grund der Schwingungen zweier Pendel gleichzeitig erhalten. Später musste diese Methode aufgegeben werden, da auf der Station Girdiškė das Pendel 3 unerwartet sich verkürtzte. Die Schwingungszeit desselben verkürtzte sich ca 300×10^{-7} sek.. Auf den folgenden Stationen wurde Schwingungszeit der Pendel aus 60 Koinzidenzen der Schwingungen eines Pendels erhalten. Die Arbeiten wurden durchgeführt in der Reihe: Kaunas — Vilkaviškis — Kaunas — Tauragė (Entfernung von Triangulationssignal Antšunė 3.4 km.) — Katyčiai (Akmoniškiai 2.6 km.)—Piktupėnai (Nepertlaukis 6.1 km.) — Girdiškė (Gegužkalnis 2.8)—Kaunas—Kvėdarna (Kukštynė 2.7 km.) — Tverai (Lopaičiai 2.5 km.) — Telšiai (Anuolėnai 4.1 km.) — Luokė (Šatrija 2.9 km.) — Kaunas.

Die reduzierten Schwingungszeiten der Pendel finden sich auf Seite 20—23 zusammengestellt. Die mittlere Fehler der einzelnen Beobachtungen sind:

Pendel 1: $\mu_1 = \pm\ 8 \cdot 7$; Pendel 3: $\mu_3 = \pm\ 8 \cdot 5$

„ 2: $\mu_2 = \pm 10 \cdot 1$; „ 4: $\mu_4 = +\ 10 \cdot 3$.

Mittl. Pendel: $\mu' = \pm 6 \cdot 8$.

Unter Bezugnahme auf die Gewichte der einzelnen Pendel ergiebt sich folgende mittlere Fehler:

$$\mu = \pm 6 \cdot 7.$$

Für die einzelne Feldstation findet man den mittl. Fehler der mittleren Pendel (Sa) zu:

$$\mu_a = \pm 4 \cdot 0.$$

Der sistematische Fehler k und der zufällige Fehler m der Pendel sind (Seite 19):

$$m = \pm 7 \cdot 7; \quad k = \pm 5 \cdot 5.$$

Unter Anwendung der Formel:

$$8\lambda^2 \pm 3qm^2 = \frac{[vv]}{s - 1}$$

ist der mittlere Fehler λ für die Pendelverlängerung (Seite 24).

$$\lambda = \pm 6 \cdot 6.$$

Genauigkeit der Beobachtungen.

1. Der mittler Fehler der Beobachtungen der Schwingungszeiten des mittleren Pendel (Sa) ist (Seite 21 u. 23):

Kaunas I: $\pm\ 2^s \cdot 0 \times 10^{-7}$. Kaunas IV: $\pm\ 3^s \cdot 5 \times 10^{-7}$.

Kaunas II: $\pm\ 10^s \cdot 0 \times 10^{-7}$. Kaunas V: $\pm\ 3^s \cdot 8 \times 10^{-7}$.

Kaunas III: $\pm\ 3^s \cdot 3 \times 10^{-7}$.

Der m. F. des mittels aus allen Werten

$$\pm\ 2^s \cdot 4 \times 10^{-7}.$$

2. Der m. F. der Beobachtungen der Schwingungszeiten Sa auf einer Feldstation ist:

$$\pm\ 4^s \cdot 0 \times 10^{-7}.$$

3. Der m. F. einer Mitschwingungsbestimmung:

Kaunas: $\pm\ 0^s \cdot 2 \times 10^{-7}$; Feldstation: 0.4×10^{-7}.

4. Der m. F. wegen der Dichte der Luft, in welches die Pendel schwangen und wegen Temperaturänderung der Pendel ist errechnet worden zu:

$$\pm\ 0^s \cdot 4 \times 10^{-7}$$

5. Die Zeitsignale nach Ohrmethode sind mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0.02 sek. aufgenommen worden, welches einen mittleren Fehler von $\pm\ 1^s \cdot 2 \times 10^{-7}$ bedingt.

6. Der m. F. wegen Pendelverlängerung ergab sich zu:

$$\pm\ 6\,6 \times 10^{-7}$$

In Summe ergibt der m. F. des Unterschiedes der Beobachtungen der Schwingungszeiten des mittleren Pendels in Kaunas im Vergleich zu dem entsprechenden Werte auf einer Feldstation zu:

$$M = 1^s \cdot 0 \times 10^{-7} \times$$

$$\sqrt{(2 \cdot 4)^2 + (4 \cdot 0)^2 + (0 \cdot 2)^2 + (0 \cdot 4)^2 + (0 \cdot 4)^2 + (1 \cdot 2)^2 + (6 \cdot 6)^2} =$$
$$= \pm\ 8^s \cdot 2 \times 10^{-7}.$$

Der mittlere Fehler für den Unterschied einer Feldstation gegen Kaunas:

$$Mg = \pm 0 \cdot 0031 \frac{cm}{sek^2} = \pm 3\,.\,1 \text{ mgal.}$$

Gravimetriniai darbai 1932 m.

1932 m. svyruoklių svyravimo periodai visose stotyse susekti leidžiant svyruoti kiekvieną svyruoklę atskirai. Kadangi praktika parodė, kad mūsų radiopriimtuvas dažnai negali pagauti Bordeaux signalų, ypač 9 val., tai nusistatyta chronometrą tikrinti Nauen'o signalais ir dėlto observacijos buvo daromos laikotarpyje 15—24 val. Darbuose dalyvavo p. R. Pesys; stebėjimai buvo daromi pakaitomis.

Tauragė ($\varphi = 55^0\,15'.1$; $\lambda = 22^0\,17'.4$).

Šioje stotyje matavimai daryti jau antrą kartą, nes norėta patikrinti 1931 metų rezultatus. Patalpa panaudota ta pati.

Skuodas ($\varphi = 56^0\,16'.4$; $\lambda = 21^0\,32'.1$).

Patalpa sausa, rami, tik neapsaugota nuo didelių temperatūrinių pasikeitimų; tinkamo rūsio nerasta, tad teko pasitenkinti sandeliu. Atstumas nuo Narvydžių trianguliacijos signalo 2.8 km.

Plungė ($\varphi = 55^0\,54'.8$; $\lambda = 21^0\,50'.8$).

Patalpa sausa, rami, erdvi. Atstumas nuo Žvirblaičių signalo 6.5 km.

Barstyčiai ($\varphi = 56^0\,9'.7$; $\lambda = 21^0\,52'.5$).

Patalpa labai ankšta (vos 3.0 m $\times$ 3.0 m), neapsaugota nuo temperatūrinių pasikeitimų, bet rami, sausa; grindys cementinės. Atstumas nuo Gudelių signalo 3.6 km.

Židikai ($\varphi = 56^0\,19'.3$; $\lambda = 22^0\,1'.0$).

Stebėjimams panaudotas sandėlis, kuris nevisai tiko darbams. Temperatūros svyravimai buvo dideli, pro plyšius net vėjas pūtė. Grindys cementinės, pakankamai tvirtos. Atstumas nuo Šilų signalo 7.2 km.

Laižuva ($\varphi = 56^0\ 23'.0$; $\lambda = 22^0\ 34'.0$).

Reikėjo pasitenkinti gyvenamojo namo prieangiu; grindų patvarumas, ramumas stebėjimų metu vos pakenčiamas. Atstumas nuo Stumbrių signalo 7.0 km.

Meškeliai ($\varphi = 56^0\ 13'.5$, $\lambda = 22^0\ 25'.8$).

Stebėjimams panaudotas to dvaro rūsys; pâtalpa gera, tik kiek drėgnoka. Atstumas nuo Pabarškių signalo 2.6 km.

Telšiai ($\varphi = 55^0\ 59'.0$, $\lambda = 22^0\ 15'.4$).

Kadangi teko pravažiuoti pro Telšius, tai nusistatyta padaryti kontrolinius matavimus; vieną kartą čia jau buvo daryti stebėjimai. 1931 m. Darbams patalpa panaudota ta pati.

Varniai ($\varphi = 55^0\ 44'.7$, $\lambda = 22^0\ 22'.3$).

Vieta stebėjimams visiškai tinkama. Grindys cementinės, patalpa erdvi, sausa, rami. Nuo Girgždutės signalo 8.5 km.

Pusl. 30—33 surašyti kiekvienos ir atstojamosios svyruoklių redukuoti svyravimo periodai visose minėtose stotyse ir jų atsilenkimai nuo vidurkio.

Atskirų stebėjimų vidurinė klaida kiekvienai svyruoklei

Svyruoklė 1: $\mu_1 = \pm\sqrt{\frac{[vv]}{n-s}} = \pm\sqrt{\frac{2079}{38-11}} = \pm 8.8.$

Svyruoklė 2: $\mu_2 = \pm\sqrt{\frac{2353}{38-11}} = \pm 9.3.$

Svyruoklė 3: $\mu_3 = \pm\sqrt{\frac{3131}{38-11}} = \pm 10.8.$

Svyruoklė 4: $\mu_4 = \pm\sqrt{\frac{1421}{38-11}} = \pm 7.3.$

Atst. svyruok.: $\mu^1 = \pm\sqrt{\frac{1541}{38-11}} = \pm 7.6.$

Kai žymėsime svyruoklių 1, 2, 3 ir 4 svorius p_1, p_2, p_3 ir p_4, tai:

$$p_1 = \frac{1}{\mu_1^2} = \frac{1}{77.00} = 0.0130. \qquad p_2 = \frac{1}{\mu_2^2} = \frac{1}{87.15} = 0.0115.$$

$$p_3 = \frac{1}{\mu_3^2} = \frac{1}{115.96} = 0.0086. \qquad p_4 = \frac{1}{\mu_4^2} = \frac{1}{52.63} = 0.0190.$$

Nr.	Stotis Station	Laikas Datum 1932	Ruožtas Satz Nr.	Svyruoklė 1 Pendel 0s .494	v	Svyruoklė 2 Pendel 0s .494	v	Svyruoklė 3 Pendel 0s .494	v	Svyruoklė 4 Pendel 0s .494	v	Atst. svyruoklė Mittl. Pendel 0s .494	v	Atst. svyruoklė su pat. dėl svor. Mittl. Pendel, verb. wegen Gewicht. Sa 0s .494	v
1	Kaunas I	VI. 23	1	6730 5	— 5	6698 4	+ 1	6408 6	+ 5	6654 3	+ 5	6623 0	+ 1	6641 9	+ 2
			2	6719 5	+ 6	6700 4	— 1	6417 4	— 4	6664 1	— 5	6625 4	— 1	6644 7	— 1
	Vidurkis (Mittel) ir (und) [vv]			6725 0	61	6699 4	2	6413 0	41	6659 2	50	6624 2	2	6643 3	5
2	Tauragė	VI. 29	1	6627 9	+ 4	6591 6	+ 8	6274 2	+12	6553 5	+ 9	6511 8	+ 8	6533 8	+ 8
			2	6634 8	— 3	6606 7	— 7	6297 8	—11	6571 2	— 9	6527 6	— 8	6549 2	— 8
				6631 4	25	6599 2	113	6286 0	265	6562 4	162	6519 7	128	6541 5	128
3	Skuodas	VII. 5	1	6413 5	+ 7	6377 0	+ 9	6056 2	+ 6	6360 7	+ 7	6301 8	+ 8	6326 7	+ 8
			2	6425 7	— 5	6391 6	— 5	6062 4	0	6374 4	— 7	6313 5	— 4	6338 9	— 4
		VII. 6	3	6419 6	+ 1	6381 1	+ 5	6061 4	+ 1	6363 5	+ 4	6306 4	+ 3	6331 0	+ 3
			4	6424 5	— 4	6396 4	—10	6068 3	— 6	6371 8	— 4	6315 2	— 6	6339 7	— 5
				6420 8	91	6386 5	261	6062 1	73	6367 6	130	6309 2	125	6334 1	114
4	Plungė	VII. 9	1	6572 4	— 2	6541 3	— 6	6226 8	— 8	6534 9	— 9	6468 8	— 6	6491 0	— 5
			2	6574 4	— 4	6547 5	—12	6232 8	—14	6532 8	— 7	6471 9	— 9	6496 4	—10
		VII. 10	3	6566 3	+ 4	6528 3	+ 7	6199 6	+19	6510 0	+15	6452 3	+10	6476 3	+10
			4	6570 5	0	6523 2	+12	6215 5	+ 3	6522 4	+ 3	6456 7	+ 6	6483 5	+ 3
				6570 9	36	6535 1	373	6218 7	630	6525 0	378	6462 4	253	6486 8	234
5	Barstyčiai	VII. 13	1	6515 8	+ 7	6479 8	+ 9	6192 0	— 4	6470 5	— 1	6414 5	+ 3	6437 4	+ 3
			2	6508 4	+14	6481 3	+ 7	6181 2	+ 7	6473 9	— 4	6411 2	+ 2	6435 3	+ 5
		VII. 14	3	6532 3	—10	6493 3	— 5	6180 4	+ 8	6474 0	— 5	6420 0	— 3	6443 8	— 3
			4	6534 7	—12	6500 0	—12	6201 1	—13	6460 4	+ 9	6424 0	— 7	6444 3	— 4
				6522 8	489	6488 6	299	6188 7	298	6469 7	123	6417 4	103	6440 2	59
6	Židikai	VII. 19	1	6475 6	— 3	6435 0	— 2	6114 0	+ 6	6413 9	— 2	6359 6	0	6383 9	— 1
			2	6482 1	—10	6436 8	— 3	6133 4	—13	6417 0	— 6	6367 3	—12	6390 3	— 8
		VII. 20	3	6462 8	+10	6434 4	— 1	6120 8	0	6407 9	+ 4	6356 5	+ 3	6379 5	+ 3
			4	6467 4	+ 5	6425 6	+ 8	6112 0	+ 8	6406 4	+ 5	6352 8	+ 7	6376 8	+ 6
				6472 0	234	6433 0	78	6120 0	269	6411 3	81	6359 0	202	6382 6	110
7	Laižuva	VII. 22	1	6381 1	— 4	6341 8	+ 8	6055 4	+15	6322 0	+ 7	6275 1	+ 6	6296 9	+ 6
			2	6374 7	+ 3	6357 1	— 8	6084 5	—14	6337 3	— 8	6288 3	— 7	6308 8	— 6
				6377 9	25	6349 4	128	6070 0	421	6329 6	114	6281 7	85	6302 8	72

Nr.	Stotis Station	Laikas Datum 1932	Ruožtas Satz Nr.	Svyruoklė 1 Pendel 0s .494	v
8	Meškeliai	VII. 27	1	6464 4	+11
			2	6493 1	—18
		VII. 28	3	6468 4	+ 7
			4	6475 3	0
				6475 3	494
9	Telšiai	VIII. 1	1	6598 5	0
			2	6595 3	+ 3
		VIII. 2	3	6598 6	0
			4	6601 6	— 3
				6598 5	18
10	Varniai	VIII. 4	1	6688 4	+ 1
			2	6698 3	— 9
		VIII. 5	3	6673 5	+16
			4	6696 2	— 7
				6689 1	387
11	Kaunas II.	IX. 17	1	6724 5	+13
			2	6740 9	— 3
		IX. 18	3	6741 3	— 4
			4	6742 7	— 5
				6737 4	219
	Visų [vv] suma Gesamt-Quadratsummen				2079

Svyruoklė 2 Pendel 0s .494	v	Svyruoklė 3 Pendel 0s .494	v	Svyruoklė 4 Pendel 0s .494	v	Atst. svyruoklė Mittl. Pendel 0s .494	v	Atst. svyruoklė su pat. dėl svor. Mittl. Pendel, verb wegen Gewicht. Sa 0s .494	v
6437 4	+ 5	6147 2	— 4	6418 4	0	6366 8	+ 3	6388 2	+ 3
6454 0	—12	6156 1	—15	6422 8	— 4	6382 0	—13	6403 0	—12
6437 7	+ 5	6136 8	+ 7	6417 5	+ 1	6365 1	+ 4	6387 8	+ 4
6440 6	+ 2	6132 2	+11	6414 1	+ 4	6365 6	+ 4	6388 2	+ 3
6442 4	198	6143 6	411	6418 2	33	6369 9	210	6391 1	173
6548 7	+ 3	6247 3	—11	6531 3	— 7	6481 4	— 4	6504 6	— 4
6533 6	+18	6220 9	+16	6510 1	+14	6465 0	+12	6488 3	+12
6562 3	—11	6244 9	— 8	6527 8	— 3	6483 5	— 6	6505 9	— 5
6560 8	— 9	6234 0	+ 2	6526 6	— 2	6480 8	— 3	6504 0	— 4
6551 5	535	6236 8	445	6524 0	258	6477 7	205	6500 7	201
6641 1	+ 4	6319 8	— 4	6621 8	— 4	6567 8	— 1	6592 3	— 2
6652 0	— 7	6321 0	— 6	6614 7	+ 3	6571 5	— 5	6594 7	— 4
6635 3	+10	6307 9	+ 8	6614 8	+ 3	6557 9	+ 9	6582 8	+ 8
6651 1	— 6	6314 7	+ 1	6618 7	— 1	6570 2	— 4	6594 4	— 4
6645 0	201	6315 8	117	6617 5	35	6566 8	123	6590 8	100
6692 8	+ 9	6405 9	+ 6	6649 0	+ 6	6618 0	+ 8	6636 8	+ 9
6709 4	— 8	6421 4	—10	6659 2	— 4	6632 7	— 6	6650 8	— 5
6705 0	— 4	6411 8	0	6657 4	— 2	6628 9	— 2	6647 8	— 2
6699 9	+ 2	6406 6	+ 5	6654 1	+ 1	6625 8	+ 1	6644 9	+ 1
6701 8	165	6411 4	161	6655 0	57	6626 4	105	6645 1	111
	2353		3131		1421		1541		1312

Laikysime svyruoklės 3 svorį $p_3=1$, tai $p_1=1.5$, $p_2=1.3$ ir $p_4=2.2$.

Pusl. 31 ir 33 paskutinėje vertik. eilėje surašyti atstojamosios svyruoklės svyravimo periodai $((S_a))$ kai kiekvienai svyruoklei suteiktas jos svoris. Tuo būdu tos svyruoklės

$$\mu = \pm \sqrt{\frac{1312}{38-11}} = \pm 7.0.$$

Atstojamosios svyruoklės vidurinė klaida μ_a lauko stočiai bus

$$\mu_a = \mu \sqrt{\frac{s}{n}} = \pm 7.0 . \sqrt{\frac{11}{38}} = \pm 3.8.$$

Dabar apskaičiuosime sistematiškąją k ir atsitiktinąją m klaidas iš lygčių:

$$\begin{cases} m^2 + k^2 = \dfrac{\mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_3^2 + \mu_4^2}{4} \\ \dfrac{m^2}{4} + k^2 = \mu. \end{cases}$$

Įstatę atitinkamų dydžių reikšmes, gausime

$$\begin{cases} m^2 + k^2 = \dfrac{2079 + 2353 + 3131 + 1421}{4 \times 27} = \dfrac{8984}{108} \\ \dfrac{m^2}{4} + k^2 = \dfrac{1312}{27}. \end{cases}$$

Tad

$$m = \pm 6.8; \quad k = \pm 6.1.$$

Pagaliau surasime vidurinę klaidą λ, kuri atsirado dėl svyruoklių pailgėjimo. Surašysime lentelę panašiai, kaip tai sudarėme pusl. 11.

Lentelė. Tabelle.

Nr.	Stotis Station	r	$q=\frac{1}{r}$	S^a - Svyr. Pend. 1	v	S_a - Svyr. Pend. 2	v	S_a - Svyr. Pend. 3	v	S_a - Svyr. Pend. 4	v
1	Kaunas	2	0.500	—82	—5	—56	+4	+230	+24	—16	—10
2	Tauragė	2	0.500	—90	+3	—58	+6	+255	—1	—21	—5
3	Skuodas	4	0.250	—86	—1	—52	—0	+272	—18	—33	+7
4	Plungė	4	0.250	—84	—3	—49	—3	+268	—14	—39	+13
5	Barstyčiai ..	4	0.250	—82	—5	—48	—4	+252	+2	—29	+3
6	Židikai	4	0.250	—90	+3	—51	—1	+262	—8	—29	+3
7	Laižuva	2	0,500	—75	—12	—47	—5	+232	+22	—27	+1
8	Meškeļiai ..	4	0.250	—84	—3	—51	—1	+248	+6	—27	+ 1
9	Telšiai	4	0.250	—98	+11	—51	—1	+264	—10	—24	—2
10	Varniai	4	0.250	—99	+12	—55	+3	+275	—21	—27	+1
11	Kaunas II. ..	4	0.250	—92	+5	—56	+4	+234	+20	—10	—16
	[vv]		0.318	—87	521	—52	110	+254	2626	—26	624

Iš formulos

$$8\lambda^2 + 3qm^2 = \frac{[v\,v]}{s-1}$$

rasime

$$8\lambda^2 + 3 \times 0.318 \times (6.8)^2 = \frac{521 + 110 + 2626 + 624}{10} = \frac{3881}{10}$$

ir

$$\lambda = \pm 6.6.$$

1932 metų stebėjimų tikslumas:

1. Atstojamosios svyruoklės vidurinė klaida:

Kaunas I: $\pm 1^s.6 \times 10^{-7}$.
Kaunas II: $\pm 3.0 \times 10^{-7}$.

Vadinasi, vidurinė klaida centralinei stočiai Kaunui bus:

$$\pm 1^s.7 \times 10^{-7}.$$

2. Atstojamosios svyruoklės vidurinė klaida lauko stotyse

$$\pm 3^s.8 \times 10^{-7}.$$

3. Vidurinė klaida dėl sąsvyrio:

Kaunas: $\pm 0^s.2 \times 10^{-7}$.
Lauko stotys: $\pm 0\ .5 \times 10^{-7}$.

4. Vidurinė klaida dėl oro tankumo, kuriame svyruoklės svyravo ir svyruoklių temperatūros pasikeitimų:

$$\pm 0^s.9 \times 10^{-7}.$$

5. Lauko signalai priimti su tikslumu $\pm 0^s.02$, tai sudaro vidurinę klaidą:

$$\pm 1^s.2 \times 10^{-7}.$$

6. Vidurinė klaida dėl svyruoklių pailgėjimo:

$$\pm 6.6 \times 10^{-7}.$$

Tad bendra klaida

$$M = \pm 1^s.0 \times 10^{-7} \times$$

$$\sqrt{(1.7)^2 + (3.8)^2 + (0.2)^2 + (0.5)^2 + (0,9)^2 + (1.2)^2 + (6.6)^2} =$$
$$= \pm 8^s.0 \times 10^{-7}$$

ir tai sudaro

$$Mg = \pm 3.0 \text{ mgal.} = \pm 0.003 \frac{cm}{sek^2}.$$

Lauko stočių žemės traukos pagreitinimą (g) iš gautų 1932 m. duomenų galima apskaičiuoti centralinės stoties atžvilgiu (Kaunas) su tikslumu

$$\pm 3.0 \text{ mgal.}$$

Galutiną žemės traukos pagreitinimą (g) lauko stotyse apskaičiavimą tenka atidėti tolimesniam laikui, kai bus padaryta tų stočių niveliacija.

Zusammenfassung

Im Jahre 1932 wurde die Schwingungszeit der Pendel aus 60 Koinzidenzen der Schwingungen eines Pendel erfasst. Die Beobachtungen erfolgten in Zwischenzeiten von 15—24 h, weil der Radioempfänger am besten Nauen aufnimmt. Die Arbeiten wurden durchgeführt in folgender Reihe:

Kaunas — Tauragė (Kontrolmessung) — Skuodas (Entfernung von Triangulationssignal Narvydžiai 2.8 km.) — Plungė (Žvirblaičiai 6.5 km.), — Barstyčiai (Gudeliai 3.6 km.), — Židikai (Šilai 7.2 km.) — Laižuva (Stumbriai 7.0 km.) — Meškeliai (Pabarškiai 2.6 km.) — Telšiai (Kontrolmessung) — Varniai (Girgždutė 8.5 km.) — Kaunas. Die reduzierten Schwingungszeiten der Pendel finden sich auf Seite 30—33 zusammengestellt.

Die mittleren Fehler der einzelnen Beobachtungen sind:

Pendel 1: $\mu_1 = \pm 8.8.$ Pendel 3: $\mu_3 = \pm 10.8$
„ 2: $\mu_2 = \pm 9.3.$ „ 4: $\mu_4 = \pm 7.3.$
Mittl. Pendel: $\mu^1 = \pm 7.6.$

Unter Bezugnahme auf die Gewichte der einzelnen Pendel ergibt sich folgende mittlere Fehler:

$$\mu = \pm 7.0.$$

Für die einzelne Feldstation findet man den mittl. Fehler der mittleren Pendel (Sa) zu:

$$\mu_a = \pm 3.8.$$

Der sistematische Fehler k und der zufällige Fehler m der Pendel sind (Seite 34):

$$k = \mp 6.1; \quad m = \pm 6,8.$$

Unter Anwendung der Formel:

$$8\lambda^2 + 3qm^2 = \frac{[v\,v]}{s-1}$$

ist der mittlere Fehler λ für die Pendelverlängerung (Seite 35)

$$\lambda = \pm 6.6.$$

Genauigkeit der Beobachtungen.

1. Der mittlere Fehler der Beobachtungen der Schwingungszeiten des mittleren Pendel (Sa) ist (Seite 30—33):

Kaunas I: $\pm 1^s.6 \times 10^{-7}$; Kaunas II: $\pm 3^s.0 \times 10^{-7}$.

Der m. F. des mittels aus beiden Werten:

$$\pm 1^s.7 \times 10^{-7}.$$

2. Der m. F. der Beobachtungen der Schwingungszeiten Sa auf einer Feldstation ist:

$$\pm 3^s.8 \times 10^{-7}.$$

3. Der m. F. einer Mitschwingungsbestimmung:

Kaunas: $\pm 0^s.2 \times 10^{-7}$; Feldstation: $\pm 0^s.5 \times 10^{-7}$.

4. Der m. F. wegen der Dichte der Luft, in welcher die Pendel schwangen und wegen Temperaturänderung der Pendel ist errechnet worden zu:

$$\pm 0.9 \times 10^{-7}.$$

5. Die Zeitsignale nach Ohrmethode sind mit einer Genauigkeit von $\pm 0^s.02$ sek. aufgenommen worden, welches einen mittleren Fehler von $\pm 1^s.2 \times 10^{-7}$ bedingt.

6. Der m. F. wegen Pendelverlängerung ergab sich zu:

$$\pm 6^s.6 \times 10^{-7}.$$

In Summe ergibt der mittlere Fehler des Unterschiedes der Beobachtungen der Schwingungszeiten des mittleren Pen-

dels (Sa) in Kaunas im Vergleich zu dem entsprechenden Werte auf einer Feldstation zu:

$$M = \pm 1^{s}.0 \times 10^{-7} \times$$

$$\sqrt{(1.7)^2 + (3.8)^2 + (0.2)^2 + (0.5)^2 + (0.9)^2 + (1.2)^2 + (6.6)^2} =$$
$$= \pm 8.0 \times 10^{-7}.$$

Der mittlere Fehler für den Unterschied einer Feldstation gegen Kaunas:

$$Mg = \pm 3.0 \text{ mgal} = \pm 0.003 \frac{cm}{sek^2}.$$

Zum Schluss möchte ich bemerken, dass die Nievelierungsmessungen der Felstation sind nicht ausgeführt und darum man konnte nicht die Schwerkraft entgültig auszurechnen.

Dr. inž. J. Janickis

Apie selenitinės rūgšties amonio druskas

Ammonium Salts of Selenious Acid.

Apie selenitinės rūgšties amonio druskas.

Po elemento seleno suradimo (Berzelius 1818 m.), trumpam laikui praslinkus, buvo Mitscherlicho surasta seleno rūgštis (1827 m.) ir pagamintos josios svarbiausios druskos. Paaiškėjo, kad tiek pati seleno rūgštis, tiek ir josios druskos, selenatai, fiziniu ir cheminiu atžvilgiu yra labai panašūs į sieros rūgštį bei sulfatus. Taip pavyzdžiui, daugumos metalų selenatai kristalinasi ta pačia kristalų forma ir su tuo pačiu kristalizacinio vandens molekulų skaičiumi, kaip atitinkami sulfatai ir turi panašias tirpingumo kreives. Selenitinės gi rūgšties druskų, t. y. ligi pastarųjų laikų žinomųjų dauguma yra pirmą kartą pagaminta jau paties elemento seleno išradėjo Berzelius'o. Bet tos druskos, selenitai, liko vėlesniais laikais labai mažai teištirtos, ir tų nedaugelio tyrinėjimų rezultatai ne tik nedavė daug nauja, bet įnešė šiek tiek painiavos, kadangi įvairių autorių duomenys kartais prieštarauja vieni kitiems. Vienu žodžiu, seni duomenys apie selenitinės rūgšties druskas dėl savo netobulumo neleidžia kelti aikštėn jokių galimų analogijų tarp jų ir atitinkamų sulfitinės rūgšties druskų. Kodėl selenitai iki pastarųjų laikų liko tiek mažai teištirti, žinoma, sunku pasakyt, bet viena to priežasčių bus greičiausiai ta, kad su jais dirbti nėra lengva: šarminių metalų ir amonio selenitai be galo lengvai tirpsta vandeny, dalinai yra hidroskopiniai ir sunkiai duodasi kristalinami.

Prieš dvejetą metų šio straipsnio autorius paskelbė darbą apie selenitinės rūgšties natrio ir kalio druskas[1]), kuriame, sistemingai ištyręs tų druskų pusiausvyras su jų vandeniniais tirpalais per ištisas jų egzistavimo sritis, iškėlė aikštėn kai kurias įdomias analogijas tarp jų ir tų pačių metalų sulfitinės rūgšties druskų. Dirbant tą darbą tarp kitko pavyko surasti 3 ligi tol nežinomus natrio ir kalio selenitų hidratus, būtent

---

[1]) Z. anorg. u. allg. Ch. 205 (1932) 49.

$Na_2SeO_3 . 8H_2O$, $NaHSeO_3 . 3H_2O$ ir $K_2SeO_3 . 4H_2O$. Akyvaizdoj šių rezultatų atrodė įdomu atlikti panašūs tyrinėjimai ir kitų selenitinės rūgšties druskų.

Patiekiamo darbo svarbiausias uždavinys yra nustatyti įvairių selenitinės rūgšties amonio druskų sudėtį ir egzistavimo sritis, tiriant kristalizuotų druskų pusiausvyras su jų vandeniniais tirpalais. Analogijų tarp jų ir amonio sulfitų tuo tarpu sunku laukti, todėl kad pastarieji dėl abiejų komponentų — bazės ir laisvosios rūgšties — lakumo egzistuoja kristalizuotoje būklėje tik žemoj temperatūroj ir tebėra taipogi mažai ištirti.

A. Vartota medžiaga ir bendroji darbo metodika.

Žemiau aprašomos druskos pagamintos išimtinai tiesioginiu grynos laisvos rūgšties neitralinimu gryna baze. Tam tikslui reikalingas didesnis grynos selenitinės rūgšties kiekis buvo dalinai patiės autoriaus pagamintas iš elementarinio seleno seniau aprašytais metodais[2]), dalinai gi buvo pavartotas Merck'o sublimuotas seleno dioxidas, kuris taipogi yra labai grynas (analizis parodė 99,2% SeO_2, lieką 0,8% vanduo).

Kaip seniau autoriaus buvo pabrėžta[3]), gaminant normalias (tipo Me_2SeO_3) selenitinės rūgšties druskas yra svarbu, kad vartojamos bazės, šiuo atveju amoniako tirpalas, būtų visiškai be angliarūgšties; šį reikalavimą pilnai atitinka Kahlbaum'o koncentruotas amoniako tirpalas „pro analysi".

Visos šiame darbe ištirtos druskos labai lengvai tirpsta vandeny; todėl joms iškristalinti reikėjo garinti jų tirpalai iki aukštos koncentracijos. Selenitinė rūgštis labai lengvai gaivinasi, ir todėl jos bei josios druskų tirpalai reikalinga apsaugoti nuo dulkių; be to keturvalentis selenas koncentruotuose tirpaluose aukštesnėse temperatūrose ir arti 100° C jau žymiai oksidina amoniaką, išskirdamas elementarinį seleną ir azotą. Dėl tų priežasčių garinimas visuomet buvo atliekamas

---

[2]) J. Janickis, Z. anorg. u. allg. Ch. 205 (1932), 49.

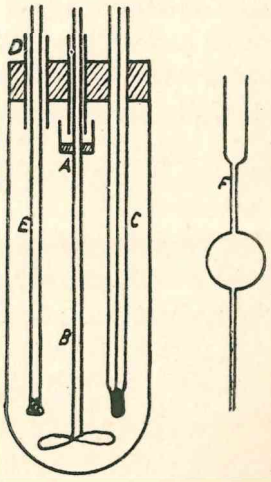
[3]) Ten pat, 50 pusl.

arba vakuume vandens tynėj arba eksikatoriuje kambario temperatūroj įvairių džiovinančių medžiagų pagalba. Pastarojo metodo visuomet buvo griebtasi gaminant aukštesnėse temperatūrose nepastovius hidratus.

Nufiltruoti druskų kristalai buvo džiovinami tarp koringų molinių lėkščių eksikatoriuje, ir be jokių džiovinančių medžiagų, o tiktai koringo molio kapilarinių jėgų pagalba, jeigu buvo norėta izoliuoti hidratai.

Kartais būdavo reikalinga atskirti hidratai nuo tirpalo žemesnėj arba aukštesnėj temperatūroj; tais atvejais filtras buvo įstatomas į kalkeliu žemyn pastatytą bonką atsprogdintu dugnu, kuri pripilama arba vandeniu su ledu arba reikalingos temperatūros vandeniu. To vandens garavimui sustabdyti filtruojant aukštesnėj temperatūroj ir išvengti, kad garai liestų nufiltruotus kristalus, naudinga yra vandens paviršius apdengti plonu alyvos sluoksniu.

Tirpingumo nustatymams buvo vartojamas platesnis mėgintuvas (apie 4 cm. diametro), uždaromas guminiu kamščiu su trimis skylėmis (Pieš. 1). Pro vidurinę skylę ėjo propelerio formos maišiklis B su indeliu A, pripilamu alyva, vienon šoninėn sklylėn įstatomas termometras C ir kiton vamzdelis D, per kurį išimamos tirpalo prabos analiziui. Tirpingumo nustatymui atlikti į mėgintuvą įdedamas pakankamas druskos kiekis, įpilama vandens, uždarytas indas įkabinamas termostatan ir paleidžiamas maišiklis. Tirpalo prisisotinimas sekamas nuolatiniais tirpalo analiziais. Analiziui prabos išimamos šiuo būdu: 4 mm diametro vamzdelis E filtruojamu popieriu užkimštu galu įstatomas per vamzdelį D į mėgintuvą ir pričiulpiamas tirpalo; išėmus laukan filtruojamas popierius greitai išimamas, ir skystis įtraukiamas į pasvertą ampulką F, kurį tuoj užlydoma ir vėl pasveriama; užlydyta ir pasverta ampulka sudaužoma po vandeniu 0° temperatūros ir pagal žemiau apra-



Pieš. 1.

šytą Norris'o ir Fay'aus metodą nustatomas seleno dioksidas, iš kurio apskaitomas atsvertame tirpale ištirpintos druskos kiekis.

B. Analiziniai metodai.

Pagamintų druskų sudėčiai formuluoti reikėjo jose nustatyti seleno, amoniako ir vandens kiekiai. Amoniakas buvo nustatomas žinomu titrimetriniu būdu: destiliavimas su natrio šarmais į žinomą kiekį sieros rūgšties, kurios perteklius nutitruojamas šarmais. Vanduo, ar tai buvo tik drėgmė, ar kristalizacinis vanduo, buvo nustatomas visuomet džiovinant iki pastovaus svorio kambario temperatūroj eksikatoriuj. Kaitinimo buvo vengiama, kadangi kai kurios druskos aukštesnėj temperatūroj lengvai paliuosuoja amoniaką, ir arti 100° jau visos pradeda skilti, išskirdamos elementarinį seleną ir azotą.

Selenas buvo nustatomas tiesiog seleno dioksido nuošimčiais Norris'o ir Fay'aus titrimetriniu metodu[4]), kuris taipogi buvo vartojamas tirpimo pusiausvyros nusistatymui sekti. Šisai metodas remiasi tuo, kad esant tirpale druskos rūgščiai viena molekula selenitinės rūgšties labai dideliu greičių reaguoja su 4 molekulomis tiosulfato, iš kurių susidaro po vieną molekulą tetrationato ir selenotetrationato[5])

$$4\,S_2O_3^{--} + SeO_2 + 4HCl \rightarrow S_4O_6^{--} + SeS_4O_6^{--} + 4Cl^- + 2H_2O$$

Titravimas atliekamas šiuo būdu: atsverta analizuojama medžiaga ištirpinama 0° temperatūros vandeny, parūgštinama druskos rūgštimi, maišant įpilamas 0,1-n tiosulfato tirpalo perteklius ir nutitruojama 0,1-n jodo tirpalu. Iš suvartotų tiosulfato ir jodo kiekių apskaitomas pagal šią formulę SeO_2.

Norris'o ir Fay'aus metodas yra labai greitas ir patogus. Bet naudojant jį reikia turėti omeny, kad jisai duoda tikslius rezultatus tiktai prisilaikant tam tikrų sąlygų. Labai gerą re-

---

[4]) Norris ir Fay, Amer. Chem. Journ. 18 (1895), 705; 23 (1900) 119; J. M. Kolthoff, die Massanalyse II, 2 Aufl. Berlin, Jul. Springer 1931.

[5]) F. Foerster, Lange, Drossbach u. Seidel, Z. anorg. Ch. 128, 318.

ceptą dirbti šiuo metodu išdirbo J. Norton jr.[6]), kuris nuodugniai ištyrė gaunamų rezultatų priklausomybę nuo temperatūros, HCl-koncentracijos ir pavartoto tiosulfato pertekliaus. Jeigu tirpalo temperatūra atliekant analizį pasilieka arti 0°C, HCl -koncentracija nėra didesnė kaip 5 cm^3 druskos rūgšties lyg. svorio 1,12 ant 200 cm^3 tirpalo, ir tiosulfato perteklius nebūna didesnis kaip 20 cm^3 0,1-n tirpalo, tai gaunami rezultatai labai gerai reprodukuojami ir duoda nuolatinę klaidą + 0,0005 gr. SeO_2. Ypatingai svarbu yra nevartoti didesnio tiosulfato pertekliaus kaip 20 cm^3 0,1-n tirpalo, o šitai sąlygai išlaikyti reika apytikriai žinoti nustatomą SeO_2 kiekį. Apytikriai gi SeO_2 kiekį analizuojamoj medžiagoj galima nustatyti nutitravus vieną kartą su bet kuriuo didesniu tiosulfato pertekliumi.

Autoriaus patyrimai patvirtino šiuos J. Norton'o jr. duomenis. Jiems patikrinti buvo atlikti lygiagrečiai analiziai gravimetriniu būdu (nusodinimas elem. seleno sieros dioksidu) ir aukščiau aprašytuoju metodu pagal J. Norton'o jr. receptą. Šiam tikslui buvo pavartotas savo gamybos sublimuotas SeO_2, kurio gravimetrinis analizis parodė 99,74 ir 99,67, reiškia vidur. 99,70 % SeO_2.

Atsverta gr.	Suvartota cm^3 0,1 n $Na_2S_2O_3$	Iš cm^3 0,1 n $Na_2S_2O_3$ gr. SeO_2	gr. SeO_2 apsk. iš gravim. an.	Paklaida gr.
0,1525	54,87	0,1525	0,1520	+0,0005
0,1122	40,43	0,1124	0,1119	+0,0005

C. Atskiros druskos ir jų tirpingumas

1. *Normalus amonio selenitas.*

Normalus amonio selenitas buvo pirmą kartą pagamintas elemento seleno išradėjo Berzelius'o, kuris iš vandeninio tirpalo iškristalintą druską apibūdino formule $(NH_4)_2SeO_3$.

[6]) J. Norton jr., Z. anorg. Ch. 20,221.

Vėliau Nilson'as rado, kad šioji druska kristalinasi su viena molekula vandens. Berzelius'as ir Muspratt'as aprašo amonio selenitą, kaipo smarkiai higroskopinę medžiagą, o Nilson'as nurodo, kad kalbamoji druska, gulėdama ore atpalaiduoja amoniaką ir pereina į rūgštų amonio selenitą (NH_4) $HSeO_3$ [7]).

Normalus amonio selenitas šio straipsnio autoriaus buvo gaminamas neitralizuojant koncentruotą selenitinės rūgšties tirpalą amoniako pertekliumi. Rūgšties ir bazės tirpalai reikalinga supilti su dideliu atsargumu, geriausiai lašinant amoniaką į rūgštį, įstačius indą su pastaraja ledan. Reakcija vyksta labai smarkiai, ir amoniakas, pilant jį pergreitai, dalinai išlekia atmosferon, nespėjęs sureaguoti su rūgštimi; o jeigu temperatūra pakyla peraukštai, selenitinė rūgštis suoksidina amoniaką iki azoto, kuris išeina laukan, o tirpale išsiskiria juodos elementinio seleno nuosėdos. Atšaldžius aprašytuoju būdu pagamintą tirpalą, iš jo išsikristalina gražios iki 2 cm. ilgio permatomos prizmos. Nufiltruoti kristalai buvo išdžiovinti tarp koringų molinių lėkščių eksikatoriuje be džiovinančios medžiagos. Jų analizis davė šiuos rezultatus:

	rasta		apsk. iš $(NH_4)_2SeO_3.H_2O$.	apsk. iš $(NH_4)_2SeO_3.2H_2O$.
SeO_2	60,65%	60,72%	61,37%	55,82%
$(NH_4)_2O$	28,42%	28,50%	28,70%	26,10%
H_2O	10,80%	10,70%	9,93%	18,07%

Pagal šiuos duomenis gautai druskai priimtina formulė $(NH_4)_2SeO_3.H_2O$. Skirtumo tarp jų ir apskaitytų skaičių (apie 1 % perdaug vandens ir atitinkamai permažai SeO_2 ir amoniako) priežastis yra druskos džiovinimo būdas — tiktai koringo molio kapilarinių jėgų pagalba — kuriuo niekuomet negalima drėgmės pašalinti visiškai.

Išgarinus koncentruotą $(NH_4)_2SeO_3$ tirpalą eksikatoriuje su KOH kambario temperatūroj gaunami smulkūs grūdelių pa-

---

[7]) Gmelin - Kraut, Handb. d. anorg. Ch. 7. leid. I t. 1 skyr. 784 pusl.

vidalo kristalai, kurių analizis davė panašius rezultatus (60,07 ir 60,20 % SeO_2, atitinkamai daugiau vandens, kadangi iš smulkių kristalų drėgmė sunkiau pašalinama) ir kurie tokiu būdu taipogi yra ne kas kita, kaip $(NH_4)_2SeO_3.H_2O$.

Amonio selenito monohidratas $(NH_4)_2SeO_3.H_2O$ nėra higroskopinis, bet priešingai, gulėdamas ore, iš lėto netenka kristalizacinio vandens. Jisai turi silpną amoniako kvapą. Išdžiovinus jį kalio šarmais amoniako turinčioj atmosferoj (eksikatoriuje), gaunamas jo anhidritas, $(NH_4)_2SeO_3$. Džiovinant hidratą, atskirų kristaliukų paviršius apsitraukia anhidritu, ir todėl yra labai sunku nevartojant aukštesnių temperatūrų ištraukti vandens likučius, kurie pasilieka kristalų vidury. Tuo galima išaiškinti, kad minėtu būdu iš hidrato pagaminto $(NH_4)_2SeO_3$ analizis davė truputį per maža SeO_2 ir $(NH_4)_2O$:

	rasta		apsk. iš $(NH_4)_2SeO_3$
SeO_2	67,62 %	67,82 %	68,14 %
$(NH_4)_2O$	31,63 %	31,72 %	31,86 %

Iškristalinti šį anhidritą iš vandeninio tirpalo nepavyko. Autoriaus buvo mėginta išgarinti koncentruotą $(NH_4)_2SeO_3$ tirpalą vakuume, leidžiant per tirpalą kapilariniu vamzdeliu amoniako dujas. Bet tokiu būdų gautos medžiagos analizis parodė virš 10 % daugiau SeO_2 negu formulę $(NH_4)_2SeO_3$ atitinka, ir gautas seleno dioksido nuošimtis beveik pasiekia nuošimtį apskaitytą iš amonio piroselenito $(NH_4)_2Se_2O_5$ formulės:

	rasta		apsk. iš $(NH_4)_2Se_2O_5$	apsk. iš $(NH_4)_2SeO_3$
SeO_2	79,01 %	78,92 %	81,05 %	68,14 %

Tasai rezultatas pilnai patvirtina jau Berzelius'o konstatuotą faktą, kad garinant atvirame inde $(NH_4)_2SeO_3$ tirpalą gaunamas rūgštus amonio selenitas [8]).

[8]) Gmelin - Kraut, Handb. d. anorg. Ch. 7 leid. I tom. I skyrius, 785 pusl.

Buvo taipogi pamėginta išgarinti normalaus amonio selenito tirpalas arti virimo temperatūros prie atmosferos spaudimo, leidžiant per tirpalą smarkią amoniako dujų srovę. Tokiu būdu gautųjų kristalų seleno dioksido nuošimtis visuomet būdavo formulei $(NH_4)_2SeO_3$ perdidelis; ir taip pat kaip ir ankščiau paduoto analizio duomenys labiau atitiko sudėtį $(NH_4)_2Se_2O_5$. Patys kristalai dėl reakcijos tarp selenitinės rūgšties ir amoniako buvo smarkiai nudažyti išsiskyrusiu selenu.

Iš šių duomenų tenka padaryti išvadą, kad normalaus amonio selenito skilimas pagal

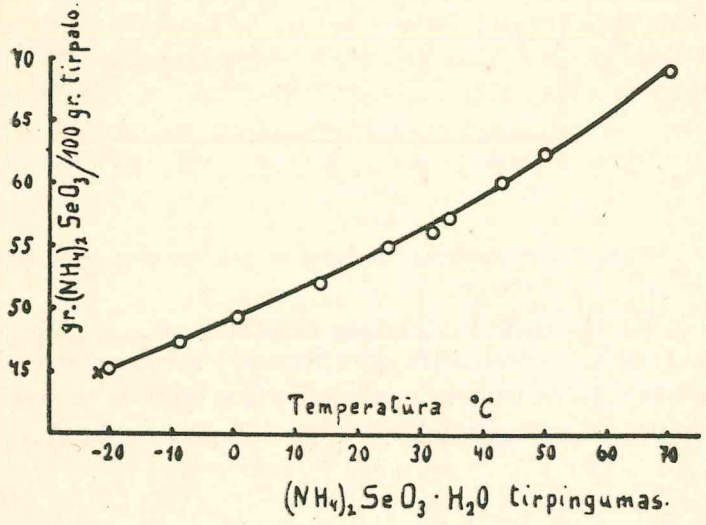
$$(NH_4)_2SeO_3 \rightleftharpoons (NH_4)HSeO_3 + NH_3$$

temperatūroj arti 100° yra jau labai žymus. Dėl šios priežasties ir taip pat dėliai to, kaip buvo minėta, kad koncentruotuose tirpaluose amoniakas arti 100° jau selenitinės rūgšties oksidinamas, amonio selenito tirpingumas galėjo būti nustatytas tik iki 70°. Kaipo sotaus tirpalo kieta fazė figuruoja iki šios temperatūros imtinai monohidratas $(NH_4)_2SeO_3.H_2O$. Kad bandymo metu amoniakas negalėtų pasiliuosuoti ir išeiti laukan, ir $(NH_4)_2SeO_3$ nepereitų į rūgščią druską, tirpingumo nustatymai temperatūrose virš 30° buvo atlikti aklinai uždarytame inde.

Normalaus amonio selenito tirpingumas.

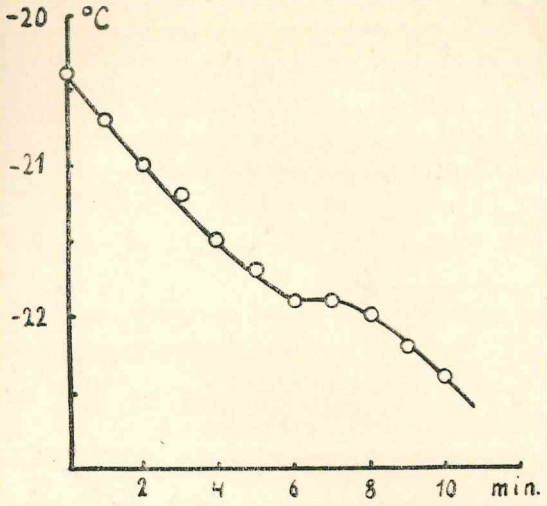
bandymo ilgumas	temperatūra °C	gr. $(NH_4)_2SeO_3$ 100 gr. tirpalo	grammo lekulų $(NH_4)_2SeO_3$ 1000 gr. H_2O
180 min.	— 20,0	45,12	5,04
270 „	— 8,5	47,18	5,47
15 val.	+ 1,0	49,21	5,94
150 min.	+ 14,0	51,99	6,64
240 „	+ 25,0	54,70	7,40
60 „	32,0	56,00	7,80
240 „	35,2	57,13	8,17
180 „	43,0	59,90	9,15
300 „	50,0	62,31	10,13
150 „	70,0	69,08	13,69

Įstačius tuos duomenis koordinačių sistemon, kurioj kaipo abscisė paimta temperatūra, o kaipo ordinatė — tirpingumas, gausime tirpingumo kreivę (Pieš. 2), iš kurios matyti, kad beveik visi gautieji duomenys ją gerai atitinka. Gautas temperatūrai 32,0° skaičius kiek iškrenta iš kreivosios, bet, kaip matyti iš lentelės, jisai buvo gautas palyginti per labai trumpą laiką (1 val.), kurio, matyti, tirpimo pusiausvyrai nusistatyti nepakanka.



Pieš. 2.

Kriohidratiniam (eutektiniam) taškui nustatyti buvo paimta apie 50 cm^3 sotaus tirpalo su nedideliu kieto hidrato $(NH_4)_2SeO_3.H_2O$ kiekiu ir pirmiausiai ilgesnį laiką maišyta —20° temperatūroj. Tirpimo pusiausvyrai šioj temperatūroj nusistačius, tirpalas buvo iš lėto, nuolat maišant ir užrašant kas pusę minutės temperatūrą, toliau šaldomas sniego ir kristalizuoto kalcio chlorido mišiniu. Vieną iš tokiu būdu gautųjų laiko - temperatūros kreivių atvaizduoja pieš. 3. Orizontali kreivės dalis rodo kriohidratinį tašką, kadangi, pasiekus jį, temperatūra nesikeičia, kol sustings visas tirpalas. Buvo at-



Pieš. 3.

likti 3 tokie bandymai; rezultatų vidurkis yra — 21,9° ± 0,1°. Sotaus tirpalo koncentracija kriohidratinėj temperatūroj, arba kriohidrato sudėtis, gauta ekstrapoliacijos būdu iš tirpingumo kreivės yra 44,8 gr. $(NH_4)_2SeO_3$ ant 100 gr. tirpalo.

2. *Amonio piroselenitas.*

Tyrinėdamas selenitinės rūgšties natrio ir kalio druskas, šio straipsnio autorius konstatavo, kad šių metalų rūgščios druskos būna dviejų tipų: biselenitai $MeHSeO_3$ ir piroselenitai $Me_2Se_2O_5$. Abudu tipai kristalinasi iš vandeninių tirpalų ir tam tikrose temperatūrose, perėjimo taškuose, pereina vienas į kitą [9]). Rūgštus amonio selenitas ligi šiol buvo pagamintas Berzelius'o ir Nilson'o; abu tyrinėtojai apibūdina jį biselenito formule $(NH_4)HSeO_3$ [10]). Ar šioji druska pereina į piroselenitą $(NH_4)_2Se_2O_5$ ir ar pastarasis bendrai egzistuoja, ligšiolinė literatūra nutyli.

---

[9]) Z. anorg. u. allg. Ch. 205 (1932), 75.

[10]) Gmelin - Kraut, Handb. d. anorg. Ch. 7 leid. I t. I skyr. 785 pusl.

Rūgščiam amonio selenitui pagaminti autorius neitralizavo koncentruotą selenitinės rūgšties tirpalą pusiau, reiškia, išeidamas iš tam tikro tiksliai žinomo rūgšties kiekio, pridėjo ant dviejų gramekvivalentų rūgšties vieną gramekvivalentą amoniako:

$$H_2SeO_3 + NH_3 \rightarrow (NH_4)HSeO_3$$

Gautas tirpalas buvo garinamas vakuume vandens tynėj traukiant oro burbuliukus per kapiliarinį vamzdelį, kad tirpalas būtų nuolat maišomas, ir ant paviršiaus nesusidarytų kristalų žievės. Kristalizacijai prasidėjus, tirpalas buvo ataušintas iki maždaug 40°, ir išsiskyrusi druska, kurios kiekis aušinant žymiai padidėjo, toj pačioj temperatūroj nufiltruota. Išdžiovinus ją tarp koringų molinių lėkščių tuščiame eksikatoriuje, buvo padarytas analizis, kuris davė šiuos skaičius:

	rasta		apsk. iš $(NH_4)_2Se_2O_5$	apsk. iš $(NH_4)HSeO_3$
SeO_2	80,10 %	80,27 %	81,05 %	76,06 %
$(NH_4)_2O$	18,70 %	18,78 %	18,95 %	17,78 %
H_2O	1,08 %	0,93 %	—	6,16 %

Šie duomenys rodo, kad aprašytuoju būdu pagaminta druska yra amonio piroselenitas $(NH_4)_2Se_2O_5$. Rastas 1 % vandens yra pasilikusi kristalų viduje ir paviršiuje drėgmė, kadangi šioji druska yra truputį higroskopinė, nekalbant jau apie tai, kad minėtu džiovinimo būdu drėgmės visiškai pašalinti negalima iš jokios medžiagos.

Ataušinus koncentruotą šios druskos tirpalą arti 0°, energingu indo sienelės trinimu stikline lazdele arba įmetus tirpalan jau turimą kristaliuką, galima sužadinti visai kitokios sudėties druskos kristalizaciją. Šią išanalizavus gautieji skaičiai gan gerai ,atitinka sudėtį $(NH_4)HSeO_3.H_2O$:

	rasta		apsk. iš $(NH_4)HSeO_3.H_2O$
SeO_2	67,08 %	67,22 %	67,72 %
$(NH_4)_2O$	15,62 %	15,70 %	15,83 %
H_2O	17,47 %	17,29 %	16,45 %

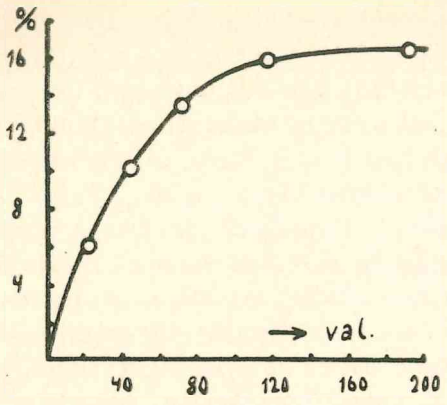
Tasai ligi šiol nežinomas hidratas yra ore visiškai pastovus. Džiovinant jį eksikatoriuje, jis lengvai atpalaiduoja vandenį, bet tuomet išeina ne tik viena molekula kristalizacinio vandens, bet ir konstitucinis vanduo, reiškia pagal formulę:

$$2\,(NH_4)HSeO_3.H_2O \rightarrow (NH_4)_2Se_2O_5 + 3H_2O$$

gaunamas tiesiog piroselenitas. Tasai faktas yra labai svarbus turint omeny, kad atitinkamos natrio ir kalio druskos, kaip parodė senesni autoriaus tyrinėjimai, yra žymiai pastovesnės. Pavyzdžiui, natrio biselenito hidratas $NaHSeO_3.3H_2O$ padėtas eksikatoriun su bet kuria džiovinančia medžiaga atpalaiduoja tiktai 3 molekulas kristalizacinio vandens, pereidamas į $NaHSeO_3$, o šis pastarasis, kaip ir kalio biselenitas $KHSeO_3$, kambario temperatūroj jokiu būdu nepereina į piroselenitus, ir konstitucinio vandens iš jų ištraukti nepajėgia net fosforo pentoksidas [11]).

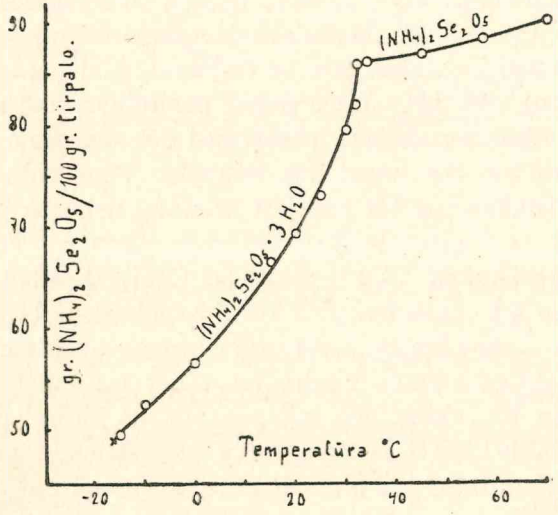
Atitinkamo amonio biselenito be kristalizacinio vandens, reiškia druskos sudėties $(NH_4)HSeO_3$, nežiūrint visų pastangų, kaip kristalinimas prie įvairių temperatūrų ir hidrato džiovinimas įvairiomis medžiagomis, autoriui nepavyko. Hidrato $(NH_4)HSeO_3.H_2O$ džiovinimo kreivė (Pieš. 4), kuri atvaizduoja jojo svorio sumažėjimą džiovinant kalcio chloridu, nerodo jokių staigių pasilenkimų, iš ko reikia spręsti, kad hidratas pereina tiesiog į piroselenitą. Pagaliau ir tirpingumo kreivė (Pieš. 5) rodo 32° t. aiškų susikirtimą hidrato ir piroselenito tirpingumus atvaizduojančių šakų — perėjimo tašką arba temperatūrą, prie kurios sotus vandeninis tirpalas turi dvi kietas fazes, hidratą ir piroselenitą. Ji nerodo jokių žymių, iš

[11]) Z. anorg. u. allg. Ch. 205 (1932) 61,68.



Pieš. 4.

kurių galima būtų numatyti biselenito $(NH_4)HSeO_3$ bent kaipo pastovaus junginio buvimą.



Pieš. 5.

Kaip aukščiau buvo minėta, Berzelius'as ir Nilson'as rūgštų amonio selenitą apibūdino formule $(NH_4)HSeO_3$. Pastarasis net duoda savo gautos druskos analizio davinius, kurie labai

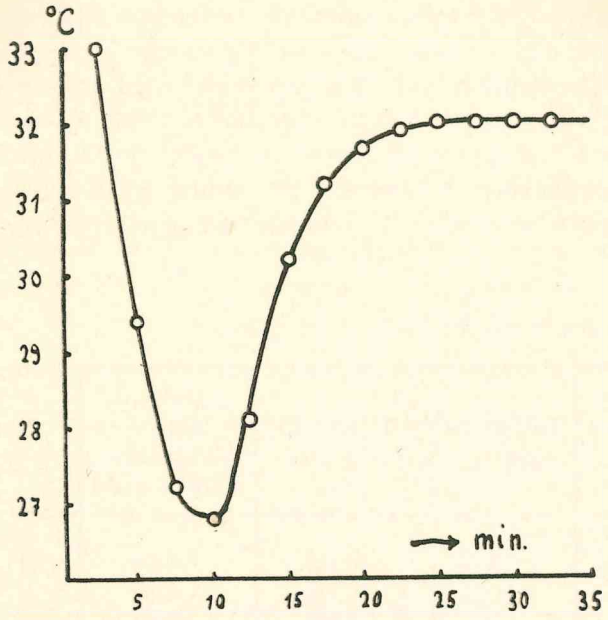
gerai, beveik galima pasakyti „pergerai“ sutampa su iš šios formulės apskaičiuotais skaičiais[12]). Nenorėdamas tvirtinti, kad biselenito $(NH_4)HSeO_3$ pagaminimas Nilson'ui negalėjo būti pavykęs, autorius, abejodamas akyvaizdoj aukščiau išdėstytų faktų dėl šios druskos egzistavimo, randa reikalo paaiškinti Nilson'o duomenis šitokiu būdu. Nilson'as pats nurodo, kad jo gautoji druska buvo higroskopinė. Taigi galimas daiktas yra, kad jo gauta ir išanalizuota medžiaga faktinai buvo piroselenitas pripuolamai su tokiu vandens kiekiu drėgmės arba hidrato $(NH_4)HSeO_3.H_2O$ pavidale, kad analizis parodė brutto sudėtį $(NH_4)HSeO_3$. O panašūs piroselenito ir hidrato mišiniai, kaip parodė paties autoriaus patyrimai, susidaro labai lengvai. Būtent, viena charakteringų hidrato savybių yra, kad jis labai sunkiai kristalinasi, reiškia, jisai labai lengvai sudaro persotintus tirpalus. Toksai hidrato persotintas tirpalas gaunamas ataušinus sotų piroselenito tirpalą žemiau 32° (perėjimo taško) iki, pavyzdžiui, kambario temperatūros. Hidratas savaime niekuomet neiškrenta. Taigi gaminant piroselenitą galima, kad padidėtų išeitis, jo sotų tirpalą su nuosėdomis be didelio pavojaus aušinti iki kambario temperatūros ir prie tos pačios filtruoti kristalus, kas be to yra žymiai patogiau, negu temperatūroj virš 32°. Jeigu dabar pasitaikys, kad suspaudus kristalus drėgmei pašalinti, pastarojoj dėl spaudimo arba tarpusavio kristalų trynimosi bus iššaukta spontaninė (staigi) hidrato kristalizacija, tai gautieji kristalai nebebus grynas piroselenitas, bet piroselenito ir hidrato mišinys. Tokiu būdu susidariusį mišinį su 74,2 % SeO_2 [iš $(NH_4)HSeO_3$ apskaityta 76,06 % SeO_2] autorius pats turėjo rankose ir buvo tuo suklaidingas, manydamas, kad tai buvęs nedideliu hitrato kiekiu užterštas amonio biselenitas. Bet visos pastangos tos druskos pagalba, skiepijant jąja persotintus piroselenito tirpalus, iškristalinti $(NH_4)HSeO_3$ buvo bergždžios; temperatūroj virš 32° kristalinosi tik piroselenitas, o žemiau 32° visuomet hidratas.

Formulė $(NH_4)HSeO_3.H_2O$ yra sudėties atžvilgiu identiška formulei $(NH_4)_2Se_2O_5.3H_2O$. Kaip aukščiau išdėstyta šis hidratas atvirkščiai atitinkamoms natrio ir kalio druskoms,

---

[12]) Gmelin - Kraut, Handb. d. anorg. Ch. 7 leid. I t. I skyr. 785 pusl.

džiovinamas kambario temperatūroj stačiai virsta piroselenitu $(NH_4)_2Se_2O_5$ ir kaipo vandeninio tirpalo kieta fazė parodo aiškų perėjimo tašką į $(NH_4)_2Se_2O_5$. Akyvaizdoj šių faktų ir



Pieš. 6.

kadangi biselenito $(NH_4)HSeO_3$ būvimo negalima skaityti įrodytu, aprašytą hidratą tenka skaityti ne biselenito monohidratu, o piroselenito trihidratu ir apibūdinti formule

$$(NH_4)_2Se_2O_5.3H_2O.$$

Tenka dar pastebėti, kad šis klausimas negali būti išspręstas krioskopiniu metodu, nustatant iš stingimo temperatūros depresijos jonų skaičių, arba elektros laidumo matavimais, kadangi reikia manyti, kad jonas $Se_2O_5^{--}$ kaip ir jonas

$S_2O_5^{--}$ [13]) bus vandeniniame tirpale hidratizuotas, pagal schemą:

$$Se_2O_5^{--} + H_2O \rightleftharpoons 2HSeO_3^-$$

Amonio piroselenito bei jojo hidrato tirpingumui gautieji skaičiai sustatyti žemiau paduotoje lentelėje. Tirpingumo priklausomybę nuo temperatūros rodo piešinys 5. Iš jo matyti, kad hidrato tirpingumas labai smarkiai kyla su temperatūra, kas leidžia jį gryninti kristalinimo būdu. Hidrato ir anhidrito kreivės susikerta prie 32° perejimo taške, kuris buvo tiksliai nustatytas žinomu termometriniu būdu: 3 bandymai, kurių vieną atvaizduoja prieš. 6, parodė vienodą rezultatą, būtent 32,0°.

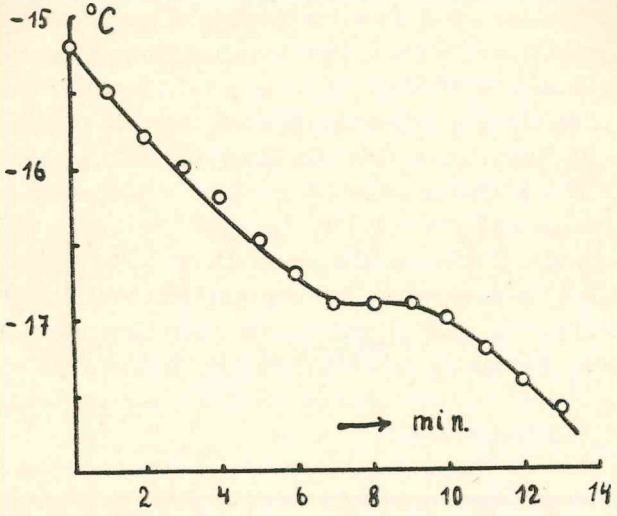
Amonio piroselenito tirpingumas.

Bandymo ilgumas	Temperatūra °C	gr. $(NH_4)_2Se_2O_5$ 100 gr. tirpalo	grammolekulių $(NH_4)_2Se_2O_5$ 1000 g. H_2O	kieta fazė
195 min.	—15,0	49,62	3,59	$(NH_4)_2Se_2O_5$
200 „	—10,0	52,86	4,09	$3H_2O$
240 „	0,0	56,84	4,80	„
150 „	+15,0	66,65	7,28	„
250 „	20,0	69,50	8,30	„
17 val.	25,0	73,24	9,97	„
210 min.	30,0	79,74	14,34	„
90 „	32,0	82,29	16,93	„
24 val.	32,0	86,23	22,82	$(NH_4)_2Se_2O_5$
13 „	33,2	86,35	23,05	„
270 min.	34,0	86,43	23,21	„
23 val.	45,1	87,23	24,89	„
300 min.	57,2	88,78	28,84	„
180 „	70,1	90,56	34,96	„

Kriohidratinis taškas buvo nustatytas panašiu būdu (pieš. 7), kaip aprašyta normaliam amonio selenitui. Gauta

[13]) F. Foerster, A. Brosche u. Chr. Norberg - Schulz, Z. phys. Chem. 110 (1924), 496.

— 16,9⇌0,1°, kriohidrato sudėtis, gauta ekstrapoliacijos būdu iš tirpingumo kreivės, yra 49,0 gr. $(NH_4)_2Se_2O_5$ 100 gr. tirpalo.



Pieš. 7.

3. *Amonio teatraselenitas.*

Selenitinės rūgšties, „perrūgščios" druskos arba tetraselenitai yra junginiai tipo $MeHSeO_3.H_2SeO_3$ arba $MeH_3(SeO_3)_2$, reiškia turį 4 rūgšties ekvivalentams tik vieną bazės ekvivalentą. Tetraselenitų dauguma yra žinomi jau nuo Barzelius'o laikų. Bet šio tipo amonio druskos šiam tyrinėtojui kristalizuotoj būklėj gauti nepavyko, kadangi, kaip jis tai paaiškina, toji druska esanti labai higroskopinė. Ją iškristalinti pirmą kartą pasisekė Nilson'ui, bet jo paduotieji analizio duomenys visiškai neatitinka iš formulės $(NH_4)H_3(SeO_3)_2$ apskaičiuotų skaičių; jis rado virš 1 % permaža $(NH_4)_2O$ ir apie 7 % perdaug seleno dioksido. Šį apsilenkimą Nilson'as aiškina tuo, kad toji druska, džiovinama vakuume koncentruota sieros rūgštimi, atpalaiduojanti amoniaką [14]).

---

[14]) Gmelin - Kraut, Handb. d. anorg. Ch. 7 leid. I t. I skyr. 785 pusl.

Amonio tetraselenitui pagaminti buvo sumaišyti seleniti-nės rūgšties ir amoniako tirpalai tokiais kiekiais, kad dviem rūgšties grammolekuloms tiksliai atitiktų viena amoniako grammolekula. Gautasis tirpalas buvo vakuume vandens ty-nėje smarkiai koncentruotas ir paskui ataušintas maždaug iki 0°. Įmetus į tokį labai koncentruotą šaltą tirpalą seleni-tinės rūgšties kristaliuką, kuris prieš tai buvo trumpą laiką laikytas virš atdaros amoniako bonkos, nusėda gražūs prizmų pavidalo kristalai, savo išvaizda labai panašūs į natrio tetra-selenitą. Šie kristalai buvo nufiltruoti ir pirmiausiai džiovi-nami tarp koringų molinių lėkščių eksikatoriuje be džiovinan-čios medžiagos. Tačiau vėliau pasirodė, kad šioji druska, prie-šingai minėtų ankstyvesnių autorių nurodymams, visiškai nėra higroskopinė, ir kad ji galima be jokio pavojaus džiovinti stačiai ore. Tokios 24 valandas ore džiovintos druskos analizis davė rezultatus, kurie neblogai atitinka amonio tetraselenito $(NH_4)H_3(SeO_3)_2$ sudėtį:

	rasta		apsk. iš $(NH_4)H_3(SeO_3)_2$
SeO_2	80,41 %	80,23 %	80,75 %
$(NH_4)_2O$	9,43 %	9,36 %	9,44 %

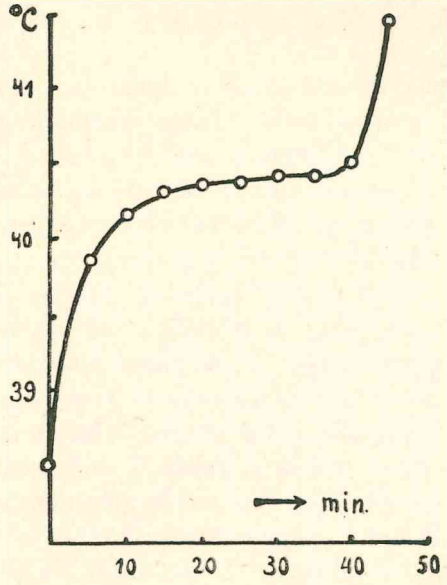
Džiovinant šią druską eksikatoriuj kambario temperatū-roj džiovinančių medžiagų pagalba, jos svorio sumažėjimas yra labai nežymus, atitinkąs tik drėgmę. 40,4° temperatūroj ji lydosi; gaunamas permatomas klampus skystis. Lydymosi taš-kas buvo nustatytas termometriniu būdu sekant temperatūros pakitėjimo priklausomybę nuo laiko; vieną iš padarytų trijų bandymų atvaizduoja pieš. 8. Kadangi net labai maži priemaišų kiekiai žemina lydymosi temperatūrą, josios nustatymui buvo pavartota du kart perkristalinta ir iki pastovaus svorio išdžio-vinta smulkiai sutrinta druska.

Sulydytas amonio tetraselenitas sudaro tyrų labai klampų skystį, iš kurio aukštesnėj temperatūroj pasiliuosuoja vandens garai. Tas pats reiškinys buvo seniau pastebėtas dirbant su natrio ir kalio tetraselenitais, kurie taipogi lydosi, palyginti, žemoj temperatūroj $[NaH_3(SeO_3)_2$ 110,2° t. ir $KH_3(SeO_3)_2$

76,4° t.]. Ankstyvesni tyrinėtojai tvirtino, kad šie tetraselenitai temperatūroj arti 100° atpalaiduoją vieną vandens molekulą ir pagal formulę.

$$MeH_3(SeO_3)_2 \rightarrow H_2O + MeHSe_2O_5$$

virstą pažymėtos sudėties piro-druskomis. Kai dėl natrio ir kalio piroselenitų, tai šio straipsnio autoriaus tyrinėjimai parodė, kad tokio tipo druskų būvimas yra labai abejotinas [15]). Bet kadangi amonio tetraselenitas lydosi žymiai žemesnėj



Pieš. 8.

temperatūroj už natrio ir kalio druskas, buvo reikalo patikrinti, ar tasai žemas lydymosi taškas nėra tik perėjimo taškas į pirotetraselenitą $(NH_4)HSe_2O_5$ sudėties, kuris tuomet turėtų kristalintis aukštesnėj temperatūroj negu 40,4°. Tam tikslui sulydytas didesnis amonio tetraselenito kiekis buvo garinamas vakuume vandens tynėj traukiant kapilariniu vamzdeliu mažus oro burbuliukus. Jeigu koks nors pirotetraselenitas egzistuotų, tai sulydytas paprastas tetraselenitas būtų ne kas kita kaip jo tirpalas, sotus 40,4° temperatūroj, o išgarinus vandens dalį, toji piro-druska turėtų išsikristalinti.

---

[15]) Z. anorg. u. allg. Ch. 205 (1932) 62,71.

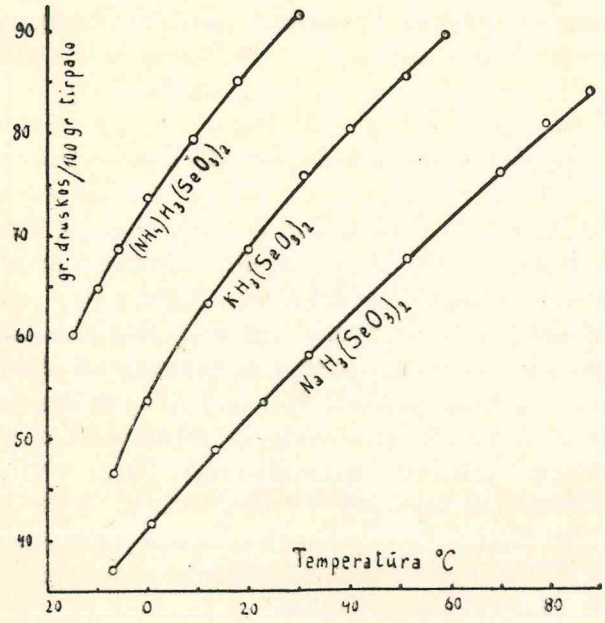
Garinant sulydytą amonio tetraseleniťą aprašytuoju būdu jokios kristalizacijos nebuvo pastebėta. Sulydyta druska tik sustingdavo aušinama, kas kartą kitoj temperatūroj (pav. 53°, 59°), gautieji produktai kartais būdavo kristalizuoti, kartais — amorfiniai, stiklo pavidalo. Tokių įvairių produktų analiziai parodė pavyzdžiui:

	Prod. I	Prod. II	apsk. iš $(NH_4)HSe_2O_5$
SeO_2	87,47 %	88,82 %	86,40 %

reiškia kas kartą daugiau seleno dioksido, negu iš formulės $(NH_4)HSe_2O_5$ apskaičiuota. Taigi, garinant sulydytą tetraselenitą gaunamos medžiagos yra greičiausiai ne kas kita, kaip paprasto amonio piroselenito $(NH_4)_2Se_2O_5$, seleno dioksido ir vandens likučių mišiniai. Žinoma, nėra negalimas daiktas, kad juose randasi koks nors cheminis piroselenito ir seleno dioksido junginys, pav., $(NH_4)_2Se_2O_5.2SeO_2$, bet ligi šiol nėra rasta jokių duomenų, iš kurių būtų galima numatyti tokio ar panašaus junginio egzistavimą. Jo buvimui konstatuoti reikėtų atlikti sistemingas binarinės sistemos $(NH_4)_2Se_2O_5$—SeO_2 tyrinėjimas, o tasai uždavinys pirma neatrodo autoriui būsiąs dėkingas, o antra, visiškai išeina iš šiam darbui užsibrėžtų ribų. Taigi, autorius pasitenkina konstatavęs, kad iš vandeninių tirpalų, turinčių 4 selenitinės rūgšties ekvivalentus vienam amoniako ekvivalentui, kristalinasi tiktai amonio tetraselenitas $(NH_4)H_3(SeO_3)_2$. Šios druskos tirpingumui gauta šie duomenys:

Bandymo ilgumas	temperatūra °C	gr. $(NH_4)H_3(SeO_3)_2$ 100 gr. tirpalo	grammo lekulų $(NH_4)H_3(SeO_3)_2$ 1000 gr. H_2O
180 min.	— 14,8	60,08	5,46
14 val.	— 10,3	64,58	6,62
150 min.	— 5,8	68,70	7,97
13 val.	+ 0,1	73,61	10,13
120 min.	8,8	79,30	13,91
210 „	18,0	85,11	20,76
240 „	30,0	91,62	39,70

Tirpingumo kreivė (Pieš. 9) rodo su kylančia temperatūra smarkiai didėjantį tirpingumą. Tasai faktas leidžia gryninti amonio tetraselenitą iškristalinimo būdu. Vėsinant sotų tirpalą iš lėto, lengvai gaunami žirnių didumo gražios permatomos monoklininės prizmos, savo išvaizda labai panašios į natrio tetraselenito kristalus. Tarp amonio, natrio ir kalio tetraselenitų, analogijai pabrėžti 9 piešiny duotos ir šių pastarųjų tirpingumo kreivės, paimtos iš autoriaus darbo apie natrio ir kalio selenitinės rūgšties druskas [16]).



Pieš. 9.

Amonio tetraselenito kriohidratinio taško nustatymas parodė — 14,8° ± 0,1°; kriohidrato sudėtis: 60,1 gr. druskos 100 gr. tirpalo. Nustatant kriohidratinį tašką pasirodė, kad amonio tetraselenito sotūs tirpalai nesiduoda peršaldomi. Pasiekus — 14,8° savaime tuoj prasideda ledo ir druskos kristalų

[16]) Z. anorg. u. allg. Ch. 205 (1932) 64.

išsiskyrimas, ir termometras rodo tą pačią temperatūrą, kol sustingsta visas tirpalas. Įdomu, kad tuo tarpu sustabdžius maišiklį, tirpale tuojau susidaro trys aiškūs sluoksniai: apačioj sunkūs amonio tetraselenito kristalai, vidury tirpalas ir arti paviršiaus ledo kristalai. Šie reiškiniai žymiai palengvina kriohidratinio taško nustatymą: kadangi temperatūra nenusileidžia žemiau kriohidratinio taško kol viskas sustingsta, ir tai trunka gan ilgą laiką, nuolatinis termometro parodymų užrašinėjimas pasidaro nebereikalingas; sluoksnių susidarymas gi leidžia konstatuoti, kad kriohidratinis taškas iš tikrųjų yra pasiektas, kadangi tempertūra gali kartais nustoti kritusi ir dėl kokių nors išorinių priežasčių, pav., dėl blogai paruošto šaldomojo mišinio ir pan.

4. *Dėl amonio seskviselenito egzistavimo.*

Literatūroj yra minima ligi šiol tik Nilson'o būk tai pagaminta druska, kurią jisai pavadino amonio seskviselenitu ir apibūdino formule $2(NH_4)_2SeO_3 . H_2SeO_3$ [17]). Jau šitoks formulavimas yra labai primityvus ir visiškai klaidingas, kadangi normalus selenitas, šarminiai reaguojanti druska, susijungdama su laisva rūgštimi turi sudaryti rūgščią druską — biselenitą arba piroselenitą. Taigi, tinkamesnis tojo būk tai egzistuojančio junginio formulavimas būtų $(NH_4)_2SeO_3 . 2(NH_4)HSeO_3$, ir tai būtų dviguba druska iš vieno normalaus selenito molekulos ir dviejų biselenito molekulų. Nilson'o paskelbtieji šios druskos analizio daviniai gana blogai atitinka iš jo formulės apskaitytus skaičius:

	Nilson'o[18]) rasta	apsk. iš $(NH_4)_2 SeO_3 . 2 (NH_4) HSeO_3$	apsk. iš $(NH_4)_2 SeO_3 . (NH_4) HSeO_3$
SeO_2	71,87 %	73,18 %	71,88 %
$(NH_4)_2O$	23,32 %	22,86 %	25,21 %

[17]) Gmelin - Kraut, Handb. d. anorg. Ch., 7 leid., I t., I skyr. 784 pusl.

[18]) Gmelin - Kraut, loc. cit.

Pirmiausiai krenta į akis, kad Nilson'as savo druskoj rado 1,3 % mažiau SeO_2 negu pagal jo paties formulę apskaičuota, bet tuo tarpu jo rastas SeO_2 nuošimtis labai gerai sutampa su apskaitytuoju skaičiumi pagal kitą formulę, būtent $(NH_4)_2SeO_3 . (NH_4)HSeO_3$. Pastaroji formulė skiriasi nuo pirmosios tuo, kad joje figuruoja vietoj dviejų biselenito molekulų, tik viena, ir joje bazės ir rūgšties ekvivalentai santykiuoja ne kaip 2:3 (kaip Nilson'o formulėj), bet kaip 3:4.

Selenitinės rūgšties druskose, kurių egzistavimas ligi šiol yra neabejotinai įrodytas, tasai santykis yra arba 1:4 (tetraselenitai = „perrūgščios" druskos), arba 2:4 (rūgščios druskos — biselenitai ir piroselenitai), arba 4:4 (normalios druskos). Jau dėl to atrodo logiškiau numatyti druskų egzistavimą su ekvivalentų santykiu ne 2:3, bet 3:4, kurį Nilson'o gautas seleno dioksido nuošimtis kaip tik labai gerai atitinka. Tiesa, su apskaitytu amoniako nuošimčiu pagal formulę $(NH_4)_2SeO_3 . (NH_4)HSeO_3$ Nilson'o gautas skaičius labai žymiai apsilenkia (skirtumas = 1,9% $(NH_4)_2O$ — apie 1,3% NH_3), bet jeigu Nilson'as prileidžia seleno dioksidui nustatyti 1,3% paklaidą (žiūr. lentelėj), tai jis galėjo tiek pat apsirikti ir nustatydamas amoniaką; nes jis be abejojimo yra nustatinėjęs SeO_2 gravimetriniu būdu, nusodindamas seleną[19]), o tasai metodas duoda kaip tik labai gerus rezultatus.

Kadangi Nilson'o darbo originalo mūsų bibliotekose nėra, ir jis gauti yra labai sunku, tai šio straipsnio autorius negalėjo tiksliai patikrinti jo amonio seskviselenito gaminimo metodo. Bet tokiai arba panašiai dvigubai druskai gauti patikimiausias metodas yra iš tiksliai apskaičiuotų selenitinės rūgšties ir amoniako kiekių tirpalo pagaminimas ir jo išgarinimas uždarame inde džiovinančių medžiagų pagalba. Taigi, sumaišius pagal ekvivalentų santykį 3:4 apskaičiuotus amoniako ir selenitinės rūgšties kiekius, gautas tirpalas buvo įstatytas eksikatoriun su kalio hidroksidu. Kuriam laikui praslinkus pradėjo išsiskirti kristalai, ir kai atsirado pakankamas jų kiekis, jie tapo nufiltruoti ir išdžiovinti tarp koringų molinių

---

[19]) Nilson'o darbas paskelbtas 1875 metais.

lėkščių. Tojo pirmojo kristalizato analizis davė šiuos rezultatus:

	rasta		apsk. iš $(NH_4)_2SeO_3 . (NH_4)HSeO_3 . 2H_2O$
SeO_2	63,05 %	63,20 %	64,39 %
$(NH_4)_2O$	24,35 %	24,50 %	22,58 %
H_2O	12,57 %	12,36 %	13,03 %

Šalia gautųjų skaičių lentelėje įrašyti iš formulės $(NH_4)_2SeO_3 . (NH_4)HSeO_3 . 2H_2O$ apskaitytieji. Nors ši formulė yra iš visų tų, kurios buvo mėginta gautai druskai pritaikinti, jai artimiausia, apie rastų ir apskaičiuotų nuošimčių sutapimą negali būti nei kalbos. Kaip aukščiau minėta, ši druska buvo iškristalinta iš tirpalo, turinčio NH_3 ir SeO_2 ekvivalentų santykį lygų $\frac{3}{4}$ arba 0,75. Apskaičiavę gi šį santykį iš lentelėj duotų seleno dioksido ir amoniako nuošimčių, gausime 0,83. Šio fakto akyvaizdoje tenka druskos $(NH_4)_2SeO_3 . (NH_4)HSeO_3$ arba kokio nors josios hidrato egzistavimą visiškai paneigti. Bet dabar lieka dar toksai klausimas. Nilson'o aprašytojo seskviselenito $(NH_4)_2SeO_3 . 2(NH_4)HSeO_3$ amoniako ir selenitinės rūgšties ekvivalentų santykis yra ne 3:4, koks buvo pavartotas pradiniam tirpalui pagaminti, bet 2:3; reiškia, pradiniame tirpale buvo Nilson'o seskviselenito atžvilgiu nedidelis amoniako perteklius. Tuomet, jeigu minėtasis seskviselenitas egzistuotų, aukščiau aprašytas pirmasai kristalizatas būtų ne kas kita, kaip seskviselenito ir normalaus selenito mišinys. Bet pirmojo kristalizato NH_3 ir SeO_2 ekvivalentų santykis buvo 0,83, reiškia didesnis negu pradinio tirpalo, ir filtrate nuo jo turėjo pasilikti santykio $\frac{\text{ekv. } NH_3}{\text{ekv. } SeO_2} = \frac{3}{4}$ atžvilgiu amoniako nepriteklius, arba, normaliam selenitui iškritus pirmame kristalizate, tasai santykis filtrate turėjo prisiartinti prie $\frac{2}{3}$. Taigi, išgarinę šį filtratą mes turėtume gauti žymiai grynesnį seskviselenitą.

Filtrato garinimas ir gautosios druskos džiovinimas buvo atlikti tokiu pat būdu, kaip ir I kristalizato, ir gautojo II kristalizato analizis davė tokį vaizdą:

	Rasta		Apsk. iš $(NH_4)_2SeO_3 . 2(NH_4)HSeO_3 2H_2O$	Apsk. iš $(NH_4)_2SeO_3 . 2(NH_4)HSeO_3 3H_2O$
SeO_2	66,20 %	66,51 %	67,86 %	65,46 %
$(NH_4)_2O$	18,21 %	18,32 %	21,16 %	20,41 %
H_2O	15,52 %	15,50 %	10,98 %	14,13 %

Apskaičiavę iš čia gautų duomenų amoniako ir selenitinės rūgšties ekvivalentų santykį, gausime ne seskviselenitą atitinkantį skaičių 0,67 [$\frac{2}{3}$], bet tiktai 0,59, o iš to tegalima tik viena išvada, būtent, kad Nilson'o aprašytas seskviselenitas $(NH_4)_2SeO_3 . 2(NH_4)HSeO_3$ arba koks nors jojo hidratas taipogi neegzistuoja. Nes kitaip antrojo kristalizato NH_3 ir SeO_2 ekvivalentų santykis turėtų būti arba lygus $\frac{2}{3}$ arba bent kiek didesnis, bet jokiu būdu nemažesnis už $\frac{2}{3}$.

Abu aprašytieji iš pradinio tirpalo su 3 amoniako ekvivalentais ant 4 ekvivalentų selenitinės rūgšties gautieji produktai yra tuomet ne kas kita, kaip normalaus amonio selenito hidrato $(NH_4)_2SeO_3.H_2O$ ir amonio piroselenito trihidrato $(NH_4)_2Se_2O_5.3H_2O$ mišiniai. Kadangi pirmojo tirpingumas yra kiek mažesnis, jis iškrenta ankščiau ir vyrauja pirmame kristalizate; nufiltravę ir išgarinę filtratą gauname mišinį su vyraujančiu piroselenitu. Abudu produktai turi charakteringų tų dviejų druskų mišinio savybių: abu kvepia amoniaku (kaip normalus amonio selenitas) ir sužadina spontaninį (staigų) piroselenito trihidrato kristalų išsiskyrimą iš jo persotintų tirpalų. Pažiūrėjus į juos per mikroskopą aiškiai matyti kristalų nevienodumas.

Taigi Nilson'o būk tai pagamintas amonio seskviselenito $(NH_4)_2SeO_3.2(NH_4)HSeO_3$ būvimas yra labai abejotinas, ir autorius drįsta jojo bent kaipo vandeninio tirpalo stabilinės (pastovios) kietos fazės egzistavimą visiškai paneigti.

D. Rezultatų santrauka.

1. Įrodytas sekančių selenitinės rūgšties amonio druskų būvimas kristalizuotoje būklėje:

$$(NH_4)_2SeO_3;\ (NH_4)_2SeO_3.H_2O$$
$$(NH_4)_2Se_2O_5;\ (NH_4)_2Se_2O_5.3H_2O$$
$$(NH_4)H_3(SeO_3)_2.$$

2. Iš šių druskų hidratas $(NH_4)_2Se_2O_5.3H_2O$ yra pagamintas pirmą kartą, ir piroselenitas $(NH_4)_2Se_2O_5$ pirmą kartą indentifikuotas, atitinkąs šią formulę.

3. Druskos $(NH_4)_2SeO_3.H_2O$, $(NH_4)_2Se_2O_5$, $(NH_4)_2Se_2O_5.3H_2O$ ir $(NH_4)H_3(SeO_3)_2$ egzistuoja taipogi kaipo jų vandeninių tirpalų kietos fazės.

4. Amonio biselenito $(NH_4)HSeO_3$ sudėties pagaminti nepavyko ir nerasta jokių faktų, iš kurių galima būtų spręsti apie tokios druskos būvimą kristalizuotoje būklėje.

5. Iš 2 selenitinės rūgšties grammolekulų ant 1 amoniako grammolekulos turinčių vandens tirpalų kristalinasi tiktai druska $(NH_4)H_3(SeO_3)_2$ sudėties.

6. Amonio seskviselenito $(NH_4)_2SeO_3.2(NH_4)HSeO_3$ egzistavimas yra abejotinas, ir iš tirpalų su ekvivalentų santykiu $\frac{NH_3}{SeO_2} = 0{,}5$ iki 1,0 kristalinasi normalios druskos ir piroselenito mišiniai.

7. Nustatytas tirpingumas: amonio selenito ir piroselenito nuo kriohidratinių temperatūrų iki + 70° C, tetraselenito beveik iki lydymosi temperatūros.

Kaunas, V. D. Un-to Fizinės Chemijos Laboratorija.

1934 m. balandžio mėn. 14 d.

Ammonium salts of selenious acid.

Summary.

1. In the course of work following salts of selenious acid were obtained as compounds with definitely crystalline structure:

$(NH_4)_2SeO_3$; $(NH_4)_2SeO_3.H_2O$
$(NH_4)_2Se_2O_5$; $(NH_4)_2Se_2O_5.3H_2O$
$(NH_4)H_3(SeO_3)_2$.

From these salts the hydrate $(NH_4)_2Se_2O_5.3H_2O$ was obtained for the first time and the Pyroselenite was identified for the first time as definitely corresponding to formula $(NH_4)_2Se_2O_5$.

2. The salts $(NH_4)_2SeO_3.H_2O$, $(NH_4)_2Se_2O_5$, $(NH_4)_2Se_2O_5.3H_2O$ and $(NH_4)H_3(SeO_3)_2$ exist also as sediments of their aqueous solutions. The attempts to crystallize the normal Selenite of Ammonia $(NH_4)_2SeO_3$ (i. e. without crystalline water) from its aqueous solutions were unsuccessful.

3. Similarly, no Biselenite of Ammonia corresponding to formula $(NH_4)HSeO_3$ could be obtained and even the existance of this compound is contested. At any rate no evidence for such existance could be detected. If aqueous solution of 2 equivalents of Selenious acid is mixed with 1 equivalent of NH_3, crystals can be obtained which correspond empyrically to the formula $(NH_4)HSeO_3.H_2O$. These are stable until 32°C is reached; at this temperature they are converted directly to Pyroselenite $(NH_4)_2Se_2O_5$ and therefore they are to be regarded rather as a trihydrate of Pyroselenite to which the formula $(NH_4)_2Se_2O_5.3H_2O$ should be ascribed.

4. Solutions containing 4 equivalents of selenious acid with one equivalent of Ammonia yield only one kind of salt, viz. $(NH_4)H_3(SeO_3)_2$, with melting point of 40,4°. Heating this above the melting point results in dehydration. Supposed

occurence of any other Tetraselenite with lesser amount of water at the temperatures above 40,4° could not be ascertained.

5. There is no sesquiselenite corresponding to formula $(NH_4)_2SeO_3.2(NH_4)HSeO_3$; when solutions corresponding to ratio:

$$\frac{\text{Ammonia}}{\text{Selenious acid}} = 0{,}5 \text{ up to } 1{,}0$$

are made, a mixture of crystalls containing normal salt and Pyroselenite is usually obtained.

6. Solubility curves starting from cryohydrate points for normal Selenite of Ammonia as well as Pyroselenite and Tetraselenite of Ammonia were plotted (see fig. 2 and 5). Their upper limits are: 70° for Selenite and Pyroselenite of Ammonia and the melting point approximately (see fig 9) for Tetraselenite of Ammonia.

7. The cryohydrate temperatures and the composition of cryohydrates of all salts in question can be expressed as follows:

$(NH_4)_2SeO_3.H_2O$: — 21,9° ± 0,1°; 44,8 gr. $(NH_4)_2SeO_3$ in 100 gr. of Solution;

$(NH_4)_2Se_2O_5.3H_2O$: — 16,9° ± 0,1°; 49,0 gr. $(NH_4)_2Se_2O_5$ in 100 gr. of Solution;

$(NH_4)H_3(SeO_3)_2$: — 14,8° ± 0,1°; 60,1 gr. $(NH_4)H_3(SeO_3)_2$ in 100 gr. of Solution.

Kaunas. The Laboratory of Physical Chemistry.
University of Vytautas The Great.

April 1934.

Antanas Žvironas

Gyvojo sidabro rezonanso 2537 A linijos hiperfeinstruktūros Zeemano efektas

Zeeman Effect of the Hyperfine Structure Components of the Mercury Resonance Line 2537 A

Gyvojo sidabro rezonanso 2537 A linijos hiperfeinstruktūros Zeemano efektas.

A. Žvironas.

Žemiau aprašytieji tyrimai atlikti 1931 — 1933 metų bėgyje Ciuricho universiteto fizikos institute. Jie tilpo trimis publikacijomis Šveicarijos fizikų draugijos leidžiamam žurnale „Helvetica Physica Acta“: pirmasis rašinys [1]) yra santrauka pranešimo, padaryto 1933 m. gegužės 6 d. metiniame Šveicarijos fizikų draugijos suvažiavime Liucerno mieste; antrasis rašinys [2]), į kurį įeina π — komponentų tyrimai, sudaro disertacijos darbą, patiektą Ciuricho universitetui daktaro laipsniui gauti; trečiajam darbe[3]) telpa σ — komponentų tyrimai, kurių matavimų duomenys sutvarkyti ir interpretuoti V. D. universiteto fizikos laboratorijose. Į šį rašinį įeina visų sakytų publikacijų medžiaga. Tik kai kas jame savaip pertvarkyta, kai kas sutrumpinta, bendras įvadas parašytas, visiškai praleistas stiprintuvo tyrimų aprašymas.

ĮVADAS.

Kiekvienai, sakysime, atominių dujų spinduliuojamai spektro linijai yra charakteringas bangos ilgis arba dažnumas. Pirma eile jis pareina nuo paties atomo konstitucijos ir yra susijęs su atomo viduje vykstančiais energijos kitimais. Bet spinduliuojamas atomas galima paveikti, pav., su magnetiniu lauku (Zeemano efektas), arba elektros lauku (Starko efektas), tuo būdu įnešti perturbacijų į vykstantį energijos procesą ir pakeisti spinduliuojamos bangos ilgį. Patyrimas rodo, kad šie pakitimai yra labai maži, bet vis dėlto pakankami, kad juos išmatavus ir kad iš jų sprendus apie tų vidaus procesų esmę, apie paties atomo konstituciją.

Be bangos ilgio, spektro linijai charakteringas dar maksimum intensingumas ir intensingumo pasiskirstymas bangos ilgio, arba dažnumo skalėje. Nuo to pareina spektro linijos plotis, kuris paprastai nusakomas „pusės linijos aukščio pločiu“ *). Kaip maksimum intensingumas, taip ir intensingumo pasiskirstymas mažiau susiję su atomo vidaus konstitucija. Jų dydį galima keisti labai plačiose ribose, paveikus atomą tokiais išorės veiksniais, kaip slėgimas, temperatūra, kitos rūšies dujų priemaišos ir pan.

Šiems spektro linijos elementų kitimams matuoti tenka pasigauti tyrimo priemonių didelės aikštinamosios galios. Tiesa, šiandien interferencijos principu pagrįstais aparatais lengvai perskiriamos dvi matomosios spektro dalies linijos, kurių maksimum intensingumai yra atstu vienas nuo kito per 5.10^{-3}A **) ir net mažiau. Bet gi pastaraisiais laikais patirta, kad daugumas spektro linijų sudėta ne tik iš paskirų smulkesnių linijų, atstumai tarp kurių sudaro keletą A (linijos feinstruktūrą), bet kad daugeliu atvejų kiekvieną iš tų sudedamųjų linijų sudaro keletas komponentų, kurios yra atstu viena nuo kitos per dešimtis ir net keletą mili—A (linijos hiperfeinstruktūra). Tuo būdu, spektroskopiškų aparatų aikštinamoji galia darosi nebepakankama sudėtingai linijų struktūrai tirti. Tenka pasigauti aparatūros tobulesniais spektro linijų analizavimo savumais. Mūsų tyrimuose naudotasi metodu, kuris, kaip pamatysime, praneša sakytų aparatų aikštinamąją galią dešimtis ir šimtus kartų; be to, jis įgalina, tam tikrais atvejais, kiekybiškai pasekti sudėtingų hiperfeinstruktūrų intensingumo paskirstymą.

Kad galėtume iš viso tirti tokią sudėtingą ir smulkią linijų struktūrą, spinduliuojamos linijos forma turi būti kiek galint artimesnė idealiai formai. Šia prasme tenka atsisakyti vartojus spektroskopijai įprastus šviesos šaltinius (elektros lanką, elektros kibirkštį ir pan.), kuriuose emisija vyksta sunkiai

---

*) „Pusės linijos aukščio plotis“ (Halbwertsbreite) yra linijos plotis, išreikštas bangos ilgio arba dažnumo vienetais, toje jos vietoje, kurioje intensingumas sudaro pusę maksimum intensingumo. Kai kada tuo pačiu terminu vadinama pusė taip nusakyto atstumo.

**) Šiame rašiny bangos ilgiai (λ) reiškiami angstremais (1 angstremas = 1A = 10^{-8} cm) ir mili-angstremais (1 mili — A = 10^{-3}A = 10^{-11} cm).

kontroliuojamose temperatūros bei slėgimo sąlygose, žymiai išplečiančiose liniją ir iškraipančiose jos formą. Mūsų tikslams turi nepakeičiamų pirmumų vadinamoji rezonanso šviesa, kur tiramoji linija spinduliuojama, esant nedideliems, be to dar lengvai kontroliuojamiems slėgimams ir temperatūroms. Čia turima šiliminis Dopplerio efektas (linijos Dopplerio forma), vykstąs palyginti aprėžtose temperatūros ir slėgimo sąlygose.

Linijų turtingumų ir jų struktūros įdomumu spektroskopininkų dėmesį yra atkreipęs gyvojo sidabro spektras. 1912 metais Woodas[4]) pastebėjo, kad nušviesti su gyvojo sidabro lanko šviesa gyvojo sidabro garai paprastomis kambario temperatūromis spinduliuoja į visas puses 2537 A linijos šviesą. Šis reiškinys pavadintas „rezonanso spinduliavimu“, arba „rezonanso fluorescencija“, gi pati linija — 2537 A linija. Naujai išrastam šviesos šaltiniui lengva sudaryti sąlygas, kuriomis spinduliuojamos linijos forma būtų kiek galint artimesnė Dopplerio formai; be to, pačios linijos intensingumas yra gan didelis. Todėl tai daugelis mokslininkų, pasišovusių tirti atomo konstituciją, kaip ji pasireiškia šviesos reiškiniuose, pasigauna gyvojo sidabro rezonanso 2537 A linijos.

Woodo[5]) (1925), p-lės Schrammen[6]) (1927), MacNairo[7]) (1928) ir Murakawos[8]) (1931) tyrimais, sakytoji linija sudėta iš penkių sudedamųjų smulkių linijų, vadinamųjų hiperfeinstruktūros komponentų. Visų jų duomenimis, atstumas tarp kraštutinių komponentų sudaro 45,8—46,9 mili—A. Ateity mes remsimės MacNairo duomenimis, pagal kuriuos komponentų atstumai nuo vidurinės (nulinės) komponentos yra šie: —25,4; —10,4; 0; +11,5 ir +21,5 mili—A.

Gyvojo sidabro rezonanso 2537 linijos Zeemano efektas buvo tiriamas dviem metodais.

1. Malinowskis[9]) (1914) patalpino rezonanso lempą į keičiamąjį magnetinį lauką taip, kad stebėjimo kryptis buvo išilgai lauko linijų. Perėjusi pro absorbcijos indą rezonanso šviesa krito į sujungtą su elektrometru fotocelę. Keičiant magnetinį lauką, keitėsi emisijos linijos (rezonanso lempos) dažnumai, gi absorbcijos linijos (absorbcijos inde) daž-

numai liko tie patys*). Jis gavo vadinamą „rezonanso kreivę", kuri laukuose nuo 0 iki 8000 gausų turi tris maksimumus. Iš šių ir panašių tyrimų Malinowskis padarė išvadą, kad rezonanso 2537 linija yra sudėtingos struktūros. Tobulindamas Malinowskio metodą, Scheinas[10]) (1928) su elektronų vamzdelio pagalba sustiprino fotosrovę 10^6—10^7 kartų ir tuo būdu žymiai padidino aparatūros jautrumą. Be to, pasirodė, kad tikslingiau yra laikyti keičiamam magnetiniam lauke ne šviesos šaltinį (rezonanso lempą), bet absorbcijos indą; šiuo atveju, vadinasi, emisijos linijos dažnumai lieka nekintami, gi absorbcijos linijos dažnumai tosios atžvilgiu keičiami. Iš taip gautų σ — komponentų kreivių penkiais ryškiais, beveik vienodai viens nuo kito nutolusiais maksimumais Scheinas priėjo išvadą, kad rezonanso 2537 linija sudėta iš penkių komponentų. Jis konstatavo, kad „visų rezonanso linijos komponentų suskilimo dydis sudaro $^3/_2$ a (a=1 Lorentzo vienetas **) ir kad

---

*) Vietoj bangos ilgio arba dažnumo, dažnai vartojamas „bangų skaičius" ν, t. y. skaičius bangų viename centimetro ilgyje, $\nu = \frac{1}{\lambda}$ [cm $^{-1}$], kur λ bangos ilgis, išreikštas centimetrais.

Normalinio Zeemano efekto atveju bangų skaičiaus kitimas ($\Delta\nu$) magnetiniame lauke (H) yra:

$$\Delta\nu = a.\ mg.\ H\ [cm^{-1}]$$

Čia a pastovus dydis ($a = \frac{e}{m_0} \cdot \frac{1}{4\pi c}$), vadinamas Lorentzo vienetas, lygus $4{,}7 \cdot 10^{-5}$ [cm^{-1} gausas $^{-1}$], m magnetinis kvantų skaičius, g suskilimo daugiklis, $a.mg$ magnetiškas suskilimo dydis.

Bangos ilgio ($\Delta\lambda$) ir bangų skaičiaus ($\Delta\nu$) kitimai šiaip santykiauja:

$$\nu = \frac{1}{\lambda}; \qquad \Delta\nu = -\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}; \quad \Delta\lambda = -\lambda^2 \cdot \Delta\nu.$$

Tuo būdu, bangos ilgio kitimas magnetiniame lauke yra:

$$|\Delta\lambda| = \lambda^2 \cdot 4{,}7 \cdot 10^{-5} \cdot mg \cdot H\ [cm.].$$

Paschenas surado, jog magnetiškas suskilimo dydis gyvojo sidabro 2537 A linijai sudaro $\frac{3}{2}$ Lorentzo vienetų (normalinis Zeemano efektas). Turint tai galvoj, surandame, jog, magnetiniam laukui pasikeitus vienu gausu (H = 1), normalinių kabamos linijos σ — komponentų bangos ilgis pasikeičia ($\Delta\lambda$) per $4{,}5 \cdot 10^{-14}$ cm arba $4{,}5 \cdot 10^{-6}$A.

**) Žiūr. *)

laukuose nuo 0 mažiausiai iki 13.000 gausų nepastebėta jokių reiškinių, kurie būtų analogiški Paschen-Backo efektui".[10])

2. Kiti autoriai Zeemano efektą tyrė spektroskopiškai, vartodami Lummer-Gehrckės plokšteles. Woodas[5]) (1925) leido Hg—lanko 2537 linijos šviesą pro absorbcijos indą, padėtą į keičiamą magnetinį lauką. Iš to, kaip pasirodo ir pranyksta hiperfeinstruktūros komponentos (stebėjimo kryptis statmeniškai su lauko linijomis), jis padarė išvadą, kad gautasis reiškinys yra analogiškas dupleto bei tripleto Paschen-Backo efektui. Iš MacNairo[7]) (1928) emisijoje atliktų tyrimų seka: a) visų penkių hiperfeinstruktūros komponentų yra normalinės σ —komponentos, kurių magnetiškas suskilimas sudaro $^3/_2$ (Lorentzo vienetų); —25,4; —10,4 ir +21,5 komponentos be to dar turi keletą anomalinių σ —komponentų, kurių suskilimo dydis mažesnis kaip $^3/_2$; b) keturios hiperfeinstruktūros komponentos turi normalines π —komponentas ir tik vienintėlė —25,4 linijos π —komponenta, augant laukams, pasistumia ilgesniųjų bangų link.

Mrozowskio[11]) (1930 ir 1931) absorbcijos tyrimai parodė, kad —10,4 ir +21,5 komponentos turi ne tik MacNairo stebėtas normalines, bet taip pat ir anomalines π — komponentas. Be to, jam pavyko kai kurias komponentas ar jų grupes, esant tam tikroms absorbcijos sąlygoms, išfiltruoti iš visos sudėtingos hiperfeinstruktūros sistemos.

Tuo būdu, kalbamos linijos hiperfeinstruktūra magnetiniam lauke sudaro komplikuotą reiškinį. Magnetinio suskilimo schema darosi dar tuo sudėtingesnė, kad jau 2000—3000 gausų laukuose Zeemano komponentos pasistumia per atstumus tarp gretimų hiperfeinstruktūros komponentų. Visi surinktieji, iš dalies vieni kitiem prieštarauja tyrimų rezultatai netelpa vieningoje magnetinį linijos suskilimą vaizduojančioje schemoje. Per tai sekmingesnis Zeemano efekto bei visos hiperfeinstruktūros esmės pažinimas yra galimas, tik tyrimų rezultatus grindžiant teorijos teikiamomis tuo klausimu žiniomis.

Pauli[12]) (1924) pirmutinis nurodė, jog branduolys tų elementų atomų, kuriems charakteringa hiperfeinstruktūra, turi mechaninį, o per tai ir magnetinį momentą. Anot jo, hiperfeinstruktūros esmė yra rezultatas atomo branduolio ir

išorės elektronų magnetinio sąveikos. Vėliau šią „magnetinę hiperfeinstruktūrą“ Schueleris su savo bendradarbiais papildė „izotopų pasistūmimo“ hipoteze.[13]) Jos esmė yra ta, kad įvairiems to paties elemento izotopams priskiriami įvairūs dažnumai, taip kad tam tikra kurį nors izotopą atitinkanti spektro terma esti pasistūmusi analogiškos kito izotopo termos atžvilgiu. Pasirėmę šiais samprotavimais, Schueleris su savo bendradarbiais atliko eilės elementų linijų hiperfeinstruktūros analizus, patiekdami konkrečias linijų struktūros schemas, kurios leidžia suprasti sudėtingą spektro linijų hiperfeinstruktūros vaizdą.

Išeidamas iš Schuelerio ir Keystono[14] (1931) patiektos gyvojo sidabro 2537 linijos struktūros schemos, Inglisas[15]) (1933) išskaičiavo tos linijos anomalinių Zeemano komponentų suskilimą laukuose iki 20.000 gausų ir savo teorinius rezultatus sugretino su mūsų pirmaisiais, tuomet dar provizoriniais, eksperimentiniais duomenimis.[1]) Pasirodė, kad ta teorinė magnetiško hiperfeinstruktūros suskilimo schema, kuri tuomet buvo prieinama eksperimentui, visiškai sutampa su tyrimo rezultatais. Be to dar Inglisas, pasiremdamas mūsų eksperimentiniais rezultatais, padarė smulkią struktūros schemos korektūrą, pagal kurią vienos komponentos bangos ilgis kitos atžvilgiu pakeistas per $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ A.

Kalbamos linijos struktūrai tikrinti ir bendrai hiperfeinstruktūros esmei tirti reikalingas ypatingas tyrimo metodas. Tam tikslui žemiau sekamuose darbuose kombinuojamas Mrozowskio filtravimo metodas, kuris įgalina kai kurias komponentas išskirti iš visos hiperfeinstruktūros schemos, ir Malinowski-Scheino rezonanso kreivių metodas, kuris teikia su spektroskopiškais aparatais nepasiekiamą aikštinamąją galią.*)

---

*) Šio metodo pasigavus, Brazdžiūnui[16]) pavyko patirti 2537 Hg—linijos Zeemano efekto buvimą vos 1,7 gausų lauke, kas atitinka bangos ilgio pakitėjimą per $7{,}6 \cdot 10^{-6}$A.

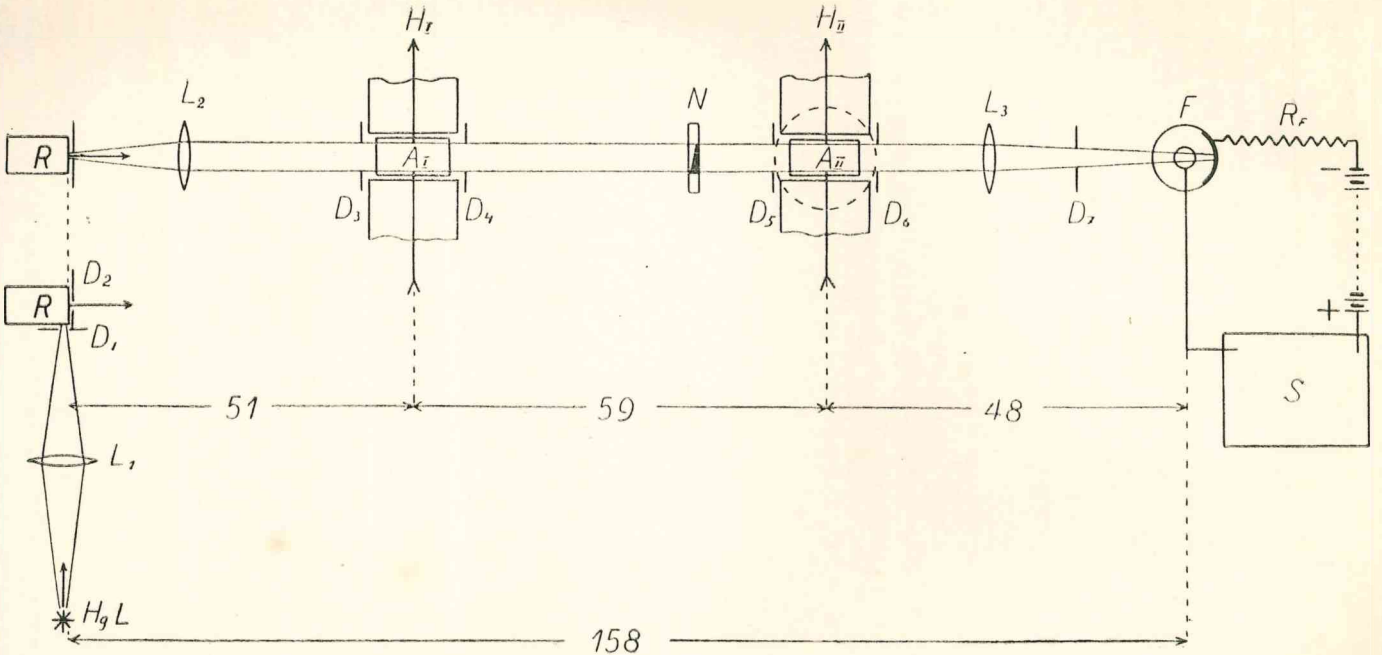
Metodas ir aparatūra.

1 figūra schematiškai vaizduoja tyrimo aparatūrą.

Rezonanso šviesai sužadinti vartojama gaulsčia gyvojo sidabro lempa HgL. Ji įmerkta į vandentiekio sruvenantį vandenį taip, kad tik viršutinė jos paviršiaus dalis kyšo iš vandens lygmės. Silpnas pasagos pavidalo magneto laukas (apie 70 gausų) spaudžia lempos lanką į viršutinę jos sienelę. Tuo būdu, kiek galint sumažinama lempos spinduliuojamųjų linijų reabsorbcija. Kad lempa pastoviai degtų, į jos grandinę įjungta didelės saviindukcijos špulė. Pagal tyrimo reikalavimus lempa maitinama 3,6—4,2 amperų elektros srove.

Gyvojo sidabro lempos HgL šviesa krinta iš apačios į Woodo rezonanso lempą R. Ją sudaro cilindriškas kvarco indas, prie kurio priekinio galo prilydyta apskrita šlifuoto kvarco plokštelė. Tarp HgL ir R patalpinta renkamoji linzė L_1 taip, kad spinduliuojamos Hg—lempos dalies vaizdas randasi kaip tik rezonanso lempoje R. Iš apačios prie R pritaisyta keturkampė diafragma 7 mm. pločio taip, kad tarp šviečiamojo gyvojo sidabro sluoksnio rezonanso lempoje ir priekinio langelio neliktų nenušviestų gyvojo sidabro garų. Šiomis sąlygomis sužadinama pakankamo intensingumo rezonanso šviesa, be to dar išvengiama žymios rezonanso linijos reabsorbcijos.

Išėjęs iš linzės L_2 lygiagretiškas rezonanso spindulių pluoštas krinta į linzę L_3, kuri juos sukoncentruoja į fotocelės F katodą. Spindulių kelyje, tarp linzių L_2 ir L_3 padėti du absorbcijos indai A_I ir A_{II}: cilindriški misinginiai vamzdeliai, prie kurių galų su piceinu prilipdyti amorfinio kvarco langeliai. Abu absorbcijos indai randasi atitinkamuos magnetiniuose laukuose H_I ir H_{II}, kurių linijos statmeniškos su spindulių keliu. Lauko H_I linijų kryptis sutampa su piešinio plokštuma. Atliekant pirmosios šio darbo dalies tyrimus, lauko H_{II} linijų kryptis taip pat sutapo su piešinio plokštuma (elektromagnetą H_{II} vaizduoja ištisinė linija); tolesniems tyrimams magnetas H_{II} buvo taip padėtas, kad jo lauko linijos ėjo statmeniškai



1 fig.

Tyrimų aparatūros schema.

Hg L gyvojo sidabro lanko lempa, R rezonanso lempa, A_I ir A_{II} absorbcijos indai, H_I ir H_{II} elektromagnetų sužadinamieji laukai, N nikolio prizmė, F fotocelė, S stiprintuvas, Li linzės, Di diafragmos.

su piešinio plokštuma, taip pat statmeniškai ir su lauko H linijomis (šiuo atveju magnetą H_{II} vaizduoja brūkšnių apskritimas). Tarp absorbcijos indų A_I ir A_{II} padėtas ultravioletinės šviesos nikolis (Glano prizma) N. Jo elektriško vektoriaus kryptis nustatoma lygiagretiškai, arba statmeniškai su magnetinių laukų linijomis.

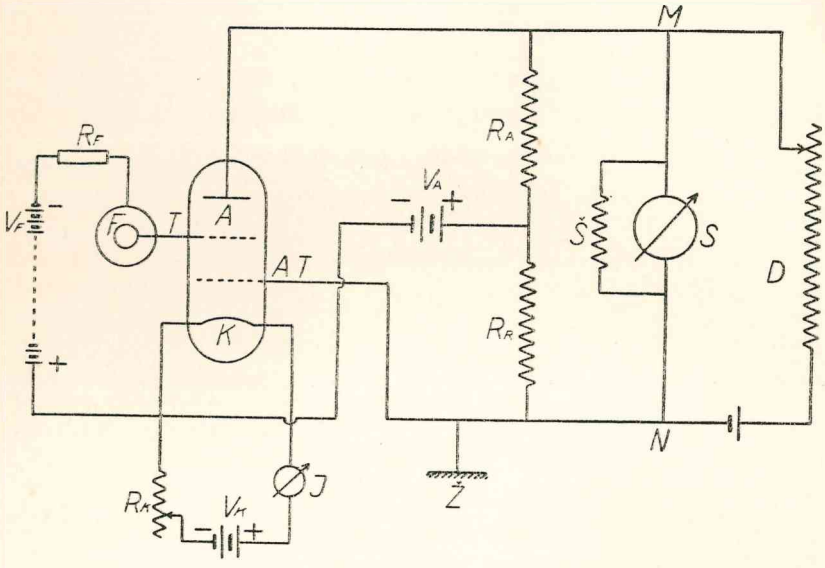
Rezonanso šviesos intensingumui matuoti vartojama fotocelė F. Tai yra pačiam institute iš kvarco padirbdinta kalio fotoelektriška celė, kurios išlydžio potencialas yra arti 175 voltų. Fotocelės katodas per didelę varžą R_F (500.000 omų) eina į negiamą 160 voltų baterijos polių; anodas sujungtas su stiprintuvo (S) elektroninio vamzdelio tinkleliu.

Labai silpnoms fotosrovėms stiprinti pritaikintas specialus dviejų tinklelių elektroninis vamzdelis (Roentgeno spindulių dozismeterio vamzdelis). Pavartota Z u b e r i o [18]) sujungimo schema, kurią, kiek modifikuotą, vaizduoja 2 fig.

Schemos elementai yra šie: A vamzdelio anodas, T tinklelis, AT antrinis tinklelis ir K kaitinimo siūlas, F fotocelė, V_A anodo, V_K kaitinimo ir V_F fotocelės baterija, S $7{,}4 \cdot 10^{-10} \frac{amp.}{mm}$ jautrumo Hartmanno ir Brauno galvanometras, Š galvanometro šuntas, I ampermetras, D kompensacijos grandinė ir R_A , R_R , R_K , R_F atitinkamos varžos. Darbui parinkti šie schemos elementai: anodo įtampa (V_A) 6 voltų, kaitinimo srovė (I_K) 0,50 amperų, R_A =100.000 omų, R_R =10.000 omų, R_F =500.000 omų. Kalbama stiprintuvo schema ypatinga tuo, kad 1) teikia pakankamą mūsų darbui stiprinimo laipsnį, 2) anodo įtampa yra vos 6 voltų ir 3) svyravimai potencialų skirtumo taškuose M ir N (o per tai ir srovės galvanometro grandinėj) labai mažai tepareina nuo praktikoj pasitaikančių nedidelių anodo bei kaitinimo baterijų įtampos svyravimų. Fotocelė, stiprintuvo vamzdelis, baterijos, varžynai ir jungtuvai sudėti į metalines dėžes. Išorės jungiamieji laidai suverti į stiklinius vamzdelius, apvyniotus su staniolio popierium. Dėžės ir vamzdelių staniolio paviršius sujungti su žeme. Tuo būdu, stiprintuvo įrengimas apsaugotas nuo elektrostatinių ir elektromagnetinių perturbacijų. Sustiprintos fotosrovės dydį nusako galvanometro atsilenkimai, išreikšti jo skalės dalmenimis (mm). Atstumas tarp galvanometro ir skalės yra 228 cm. Matavimai

atliekami, esant įjungtai šunto (Š) $^1/_{10}$ atšakai. Tyrimais nustatyta, jog galvanometro atsilenkimai tyrimuose naudotų intensingumų ribose yra proporcingi krintančios į fotocelę šviesos intensingumams. Smulkų stiprintuvo tyrimų aprašymą žiūr.: A. Žvironas[2]).

Prie rezonanso lempos ir absorbcijos indų pritaisyti atšakos vamzdeliai, į kuriuos įpilta kiek gyvojo sidabro. Jie sujungti su vakuumo įrengimu. Tyrimo metu oro juose tiek tepalieka-



2 fig.

Stiprintuvo schema.

ma, kad sočių gyvojo sidabro garų slėgimas sudaro 0,0013 mm Hg (kambario temperatūra 20°C).

Visas rezonanso šviesos kelias apsaugotas nuo pašalinės kambario šviesos. Jį apriboja eilė diafragmų D_i. Atstumas tarp rezonanso lempos ir fotocelės 158 cm.

Magnetiniams laukams sudaryti vartojami elektromagnetai H_I ir H_{II}, kurių polių dydis yra: magneto H_I — 12×12 cm. ir magneto H_{II} skersmuo 8,5 cm. ilgio. H_I teikia laukus iki 3600 gausų ir H_{II} iki 7700 gausų. Jų stiprumas matuojamas su štandartine indukcijos špūle. Pastovūs tyrimuose vartotų stiprumų laukai H_I ir H_{II} varijuoja nuo atitinkamo absorbcijos

indo vidurio iki jo krašto ne daugiau kaip per 0,90%. Išbarstytas abiejų elektromagnetų laukas siekia žymiai nutolusias nuo polių vietas. Elektromagneto H_I sužadintas rezonanso lempos vietoje 8—10 gausų laukas skaldo rezonanso 2537 A liniją vidutiniškai per 3,5—4, 5.10^{-5}A; šis bangos ilgio pakitimas atitinka $^1/_{30}$—$^1/_{25}$ pusės linijos aukščio plotį. Toks magnetiškas emisijos linijos suskilimas vis dėlto negali kiek nors žymiai veikti mūsų rezultatus.

Abiejų elektromagnetų laukai turi žymų poveikį stiprintuvo vamzdelio srovei. Pav., sudarant 3500 gausų lauką H_I, nulinis galvanometro taškas atsilenkia per 11—12 skalės dalmenų (galvanometro šuntas $^1/_{10}$). Panašiai veikia ir elektromagneto H_{II} išbarstytasai laukas. Įsidėmėtina, kad šis veikimas yra žymiai didesnis tuo atveju, kai lauko H_{II} linijos yra piešinio plokštumoje (1 pieš.); gi kitu atveju, esant joms statmeniškai su piešinio plokštuma, tas veikimas iki 4000 gausų praktiškai visai nepastebimas ir tik stipresniuose laukuose nežymiai tepasireiškia. Tai galima paaiškinti tuo, kad abejais atvejais lauko H_{II} linijos nevienodai orientuotos atžvilgiu elektroninio vamzdelio emisijos siūlo, kuris randasi cilindriško anodo ašyje. Pirmuoju atveju lauko linijos yra lygiagretiškos, o antruoju statmeniškos su siūlo kryptimi. Savaime suprantama, kad kreipiamasis magnetinio lauko veikimas elektronų emisiją pirmuoju atveju bus didesnis, nei antruoju. Sakytam veikimui pašalinti tarp elektromagneto H_{II} ir metalinės dėžės, kurioj randasi stiprintuvo vamzdelis ir fotocelė, padėtas dvigubas geležinės skardos (kiekviena 1 mm storio) skydas. Vienok tai dar nėra pakankama apsauga. Išbarstytų magnetinių laukų veikimui visiškai eliminuoti vamzdelio ir fotocelės dėžė apžiodinta su dviem indukcijos špulėm 26 cm. vidaus skersmens. Jose sužadinamas laukas tokio stiprumo, kurį turi toje vietoje elektromagnetų išbarstytasai laukas, tik priešingos krypties. Ši kompensacija atliekama kiekvienam pakeistam laukui H_I ir H_{II}.

Magnetiniai laukai H_I ir H_I bei juos atitinką absorbcijos indai A_I ir A_{II} įvairiuose tyrimuose kombinuojami šiuo būdu:

1. Vartojama vien H_I ir A_I (H_{II} = o, A_{II} išjungtas).
2. Vartojama vien H_{II} ir A_{II} (H_I = o, A_I išjungtas).
3. Vartojami abeji H_I ir H_{II}, bei A_I ir A_{II}. Šiuo atveju

sudaromas pastovus tam tikro stiprumo laukas H_I, išfiltruojama absorbcijos inde A_I kuri nors viena ar kelios 2537 Hg — linijos hiperfeinstruktūros komponentos ir analizuojamas tų komponentų šviesos intensingumas, praleidžiant jas pro besirandantį keičiamam magnetiniam lauke H_{II} absorbcijos indą A_{II}.

Tuo būdu, visais atvejais emisijos linijų (rezonanso lempos) dažnumai nekeičiami, bet keičiami jas tiksliai atitinką absorbcijos linijų (absorbcijos inde) dažnumai.

Pakeitus magnetinio lauko stiprumą vienu gausu, normalinių 2537 Hg—linijos σ —Zeemano komponentų bangos ilgis pasikeičia per $4{,}5.10^{-6}$ A (žiūr. 126 pusl. išnašą). Mūsų atliktieji tyrimai rodo*), jog, pakeitus 10 gausų magnetinį lauką H_{II}, normalinių absorbcijos σ —komponentų nusakomas praleistos pro absorbcijos indą A_{II} šviesos intensingumas pasikeičia dydžiu, kuris ryškiai praneša mūsų aparatūros paklaidos ribas (matavimo tikslumas sudaro ne mažiau kaip 1 skalės dalmenį, esant $^1/_{10}$ galvanometro šuntui). Tuo būdu, mūsų naudotasai metodas leidžia perskirti dviejų bangų intensingumo maksimumus, kurių ilgiai viens nuo kito skiriasi per:

$$\Delta\lambda = 4{,}5.10^{-5}\text{A}.$$

Iš to seka, kad aikštinamoji aparatūros galia sudaro:

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{2537}{4{,}5.10^{-5}} = 5.10^7 \quad \text{(apytikriai)}$$

*) Skaičiuota, pasiremiant 10, 11 ir 12 fig. kreivių duomenimis.

Pirmoji dalis: π - Komponentos*)

Tyrimų rezultatai.

1. *Tyrimai silpnuose laukuose.*

Einant MacNairo[7]) tyrimais, keturios hiperfeinstruktūros — 10,4; 0; +11,5 ir +21,5 komponentos laukuose iki 7000 gausų turi normalines π - komponentas, gi π - komponenta — 25,4, augant magnetiniams laukams, krypsta ilgesniųjų bangų link. Šį faktą Mrozowskis[11]) panaudojo tam, kad iš visos hiperfeinstruktūros išfiltravus vien tik — 25,4 komponentos π — šviesą. Mūsų tyrimų schemoje (1 fig.) tas filtravimas atliekamas šiuo būdu:

Einant 2537 linijos šviesai iš rezonanso lempos pro 81,5 mm ilgio absorbcijos indą A_I, kuris randasi 3500 gausų lauke, — 10,4; 0; + 11,5 ir + 21,5 komponentų π—šviesa absorbuojama atitinkamų normalinių absorbcijos π— komponentų, gi π—šviesa — 25,4 komponentos, kuri kaip tik neturi normalinės absorbcijos π— komponentos, praeina pro absorbcijos indą A_I. Užpakaly nikolio, kuris tepraleidžia π — šviesą (nikolis taip nustatytas, kad jo elektriškas vektorius yra lygiagretiškas su lauko linijom), gaunama vien tik — 25,4 komponentos π— šviesa. Turint antrą absorbcijos indą A_{II}, padėtą į varijuojamą magnetinį lauką H_{II}, su pagalba fotocelės ir stiprintuvo įrengimo galima analizuoti filtruotą hiperfeinstruktūrą. Tuo būdu, šioje schemoje vertingi Mrozowskio patyrimai suderinti su gražiu Malinowskio-Scheino matavimo metodu.

Pagal Hg— spektro termų schemą gyvojo sidabro atomo yra dvi rezonanso linijos: 2537 A ($^3P_1 — {}^1S_0$) ir 1849 A ($^1P_1 — {}^1S_0$). Pastaroji mūsų tyrimuose negali turėti jokios reikšmės, nes ji arti 1000 kartų silpnesnė [19]), nei linija 2537,

---

*) Į šią dalį įeina visa disertacijos darbo[2]) tyrimų medžiaga, išskyrus stiprintuvo tyrimus, kurių aprašymas praleistas.

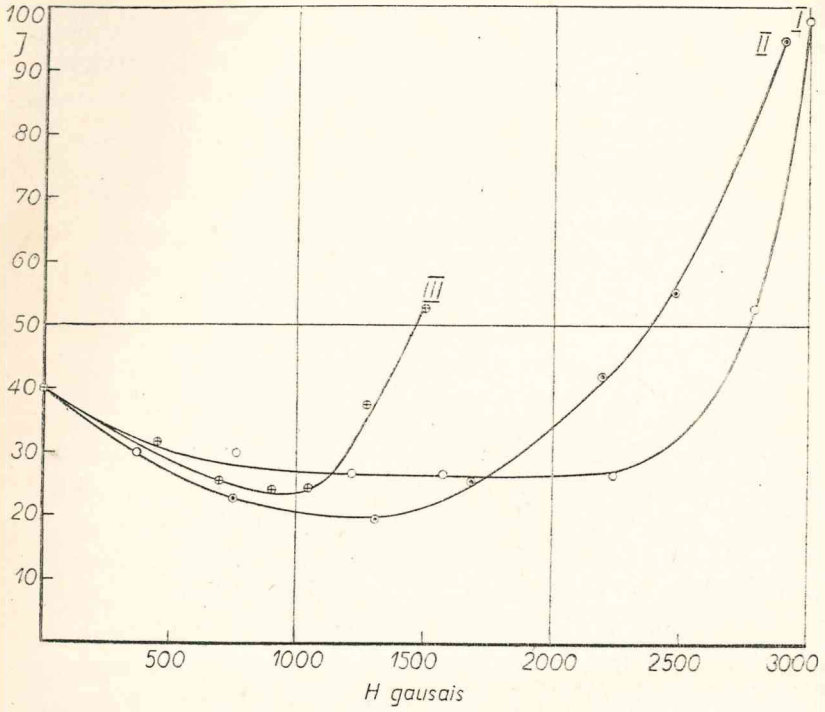
be to dar ją smarkiai absorbuoja oro deguonis [20]). Mūsų rezonanso sužadinimo sąlygomis (1 fig.), be pagrindinės rezonanso 2537 linijos, rezonanso lempa dar gali spinduliuoti antrines rezonanso linijas [21]), kurios yra kaip matomojoj taip ir nematomojoj spektro daly ir gali sudaryti iki 5% linijos 2537 intensingumo. Spektrografiški tyrimai [19]) vienok rodo, jog tarp 3131,5A ir 1800A linijų nėra jokių kitų linijų, kaip tik 2537A ir 1849A linijos; gi galimos linijos ilgesnėmis kaip 3131,5A bangomis eliminuojamos, vartojant atitinkamą filtrą.

Dalis gyvojo sidabro lanko šviesos per atspindį, lūžimą ir difrakciją rezonanso inde (iš dalies, reik manyt, ir gyvojo sidabro atomuose) taip pat patenka į fotocelę. Šiai šviesai eliminuoti vartojamas filtras, stiklo plokštelė, kuri bangas, trumpesnes kaip 3131,5 A absorbuoja ir ilgesnes praleidžia. Ši plokštelė padedama spindulių kelyje tarp linzės L_2 ir absorbcijos indo A_I. Matuojamas fotocelę pasiektos šviesos intensingumas: vieną kart su stiklo plokštele, kitą kart be jos. Abiejų matavimų skirtumas nusako intensingumą šviesos trumpesnėmis nei 3131,5 A bangomis. Galvanometro atsilenkimų skirtumas tuo atveju, kai spindulių kelyje įdėta stiklo plokštelė, ir, antra vertus, kai fotocelė visai uždaryta, sudaro praėjusios pro stiklo plokštelę šviesos intensingumą.

Suprastinimo dėliai, pirmuoju keliu gautąją šviesą („be stiklo plokštelės“ minus „stiklo plokštelė“) vadinsime „ultravioletine“, gi antruoju keliu („stiklo plokštelė“) — „matomąja šviesa“. Kadangi matomosios šviesos intensingumas nepareina nuo magnetinio lauko, tai pastarojo veikimas elektroninį stiprintuvo vamzdelį eliminuojamas šiuo būdu: su ankščiau sakytomis kompensacijos špulėmis sudaromas pagalbinis magnetinis laukas tokio stiprumo, kad nulinis galvanometro taškas, esant įdėtai stiklo plokštelei, visuomet būtų toj pat vietoj.

3 fig. vaizduoja matavimo rezultatus laukuose iki 3000 gausų, naudojant vieną kurį absorbcijos indą (A_I lauke H_I, arba A_{II} lauke H_{II}). Abscisėje atidėti laukų stiprumai gausais, o ordinatoje praėjusios po absorbcijos indą ultravioletinės šviesos intensingumai galvanometro atsilenkimų dalmenimis. Atlikti trijų rūšių matavimai. I ir II kreivės: absorbcijos indai yra 80,5 bei 41,5 mm ilgio; juose esamų gyvojo

sidabro garų temperatūra arti 20° C, kurią atitinka 0,0013 mm Hg garų slėgimas. III kreivė: absorbcijos indas 80,5 mm ilgio; jo atšakos vamzdelis su gyvuoju sidabru įmerktas į sniego bei vandens mišinį 0,2° C temperatūros, taip kad gyvojo sidabro garų slėgimas sudaro apie 0,00020 mm Hg. Kad sulyginus šių trijų vienas nuo kito nepriklausomai atliktų



3 fig.

Praleistos pro absorbcijos indą (ab. in.) π — šviesos intensingumas (J) kaip magnetinio lauko (H) funkcija. I kreivė: 80,5 mm ilgio ab. in., t=20°C. II kreivė: 41,5 mm ilgio ab. in., t=20°C. III: 80,5 mm ilgio ab. in., t=0,2°C.

tyrimų duomenis, intensingumus nusaką skaičiai redukuojami ta prasme, kad visais atvejais pradžios intensingumas (H=0) prilyginamas 40.

Toliau. Rezonanso indo atšakos vamzdelis su gyvuoju sidabru įmerkiamas į skystą orą ir tuo būdu iššaldomi gyvojo sidabro garai. Matuojamas intensingumas ultravioletinės bei

matomosios šviesos, praėjusios pro 80,5 mm ilgio absorbcijos indą, esant magnetiniam laukui 0, 1030 ir 3000 gausų. Tas pats atliekama ir esant gyvojo sidabro garams kambario temperatūros (20° C). Rezultatai surašyti į 1 lentelę.

1 lentelė.

H (gausais)	Temperatūra	Ultravioletinė šviesa	Matomoji šviesa
0	20° C	18	38
	Skystas oras	2	25
1030	20° C	12,5	38
	Skystas oras	3	20
3000	20° C	51	37,5
	Skystas oras	6	20

3 figūros ir 1 lentelės duomenims suprasti tenka prileisti, jog rezonanso lempa, be rezonanso 2537 linijos, spinduliuoja dar išbarstytą ultravioletinę šviesą. Viena jos dalis atspindžio, lūžimo ir difrakcijos keliu patenka į fotocelę; kitą dalį sudaro ultravioletinė gyvojo sidabro lanko šviesa, kurią rezonanso lempos gyvojo sidabro atomai išbarsto į visas šalis ir iš dalies nukreipia fotocelės link. Rezonanso 2537 linija sudėta iš paskirų griežtai viena nuo kitos atskirtų hiperfeinstruktūros komponentų. Gi išbarstytos šviesos dažnumai, bendrai, atitinka gyvojo sidabro lanko sipnduliuojamų linijų dažnumus. Jų tarpe yra ir tokių dažnumų, kurie telpa hiperfeinstruktūros komponentų dažnumų ribose. Šia prasme, galima sakyti, jog išbarstyta ultravioletinė šviesa sudaro hiperfeinstruktūros komponentų „pagrindą".

3 figūros kreivių eigą tenka taip aiškinti:

Esant H=0, rezonanso 2537 linijos komponentas absorbuoja esamieji absorbcijos inde gyvojo sidabro garai; gi hiperfeinstruktūros pagrindo šviesa yra praleidžiama; ji tai ir nusako kreivių pradžios intensingumą (I = 40). Sudarius magnetinį lauką, suskyla anomalinės hiperfeinstruktūros Ze-

emano komponentos (absorbcijos inde) ir absorbuoja tą hiperfeinstruktūros „pagrindo“ šviesos dalį, kurios dažnumai atitinka sakytų absorbcijos Zeemano komponentų dažnumus*). Kadangi, esant nedideliems laukams, ilgame absorbcijos inde vis dar esti pakankamai Hg — atomų rezonanso šviesai absorbuoti, tai visos fotocelę pasiektos ultravioletinės šviesos kiekis mažėja ir per tai intensingumo kreivėse atsiranda charakteringas įlenkimas. Dar toliau didinant lauką, pro rezonanso indą pradeda praeiti, kaip vėliau pamatysime, hiperfeinstruktūros — 25,4 komponentos π — šviesa ir todėl intensingumo kreivės kyla aukštyn. To kilimo pradžia, žinoma, pareina nuo esamo absorbcijos inde Hg — garų kiekio.

Iššaldžius gyvojo sidabro garus rezonanso lempoje, ultravioletinė šviesa nevisai pranyksta (1 lent.); likusią jos dalį, reik manyt, sudaro ta Hg— lanko šviesa, kuri atspindžio, lūžimo ir difrakcijos keliu betarpiškai nukreipiama fotocelės link. Tuo metu, kai, esant kambario temperatūrai, matomosios šviesos intensingumas visai nepareina nuo magnetinio lauko, skysto oro temperatūros atveju jos bepalieka 55—65%. Vadinasi, matomosios išbarstytos šviesos buvimui taip pat reikalinga egzistencija Hg—garų rezonanso lempoje. Galimas daiktas, kad šią pastarąją šviesos dalį sudaro aukščiau minėtas antrinis rezonansas, taip pat ir ta šviesa, kurią išbarsto esamieji rezonanso lempoje Hg—atomai.

Tenka pastebėti, kad pradžios tyrimai buvo atlikti be diafragmos D_1 (1 fig.). Per tai šviečiamasis gyvojo sidabro garų sluoksnis rezonanso lempoje buvo išplėstas ir Hg—lanko nevienodai nušviestas; intensingumo maksimumas atsiėjo kiek toliau nuo priekinio rezonanso lempos langelio (ties D_2). Šiuo atveju, vadinasi, rezonanso linija buvo kiek išplėsta, reabsorbuota. Todėl tai intensingumo kreivės (3 fig.) pradeda kilti, kaip kad vėliau pamatysim, esant palyginti didesniems magnetiniams laukams.

Šiais pradžios tyrimais buvo pasinaudota nikoliui tiksliai į π — poziciją nustatyti. Tam tikslui pasigauta mūsų 3 figūros

*) Teorija numato ir eksperimentas (Scheino, Mrozowskio) patvirtina, kad Zeemano efektas absorbcijoje (absorbcijos indas magnetiniame lauke) yra analogiškas efektui emisijoje (šviesos šaltinis magnetiniame lauke).

π — kreivių ir Scheino *) σ — kreivių duomenų. Nustatymas atliktas 2^0 tikslumu, kurį atitinka 0,12% visos į nikolį patekusios šviesos. Be to, buvo ištirta, kiek tobulai amorfinės yra absorbcijos indų kvarco plokštelės. Pasirodė, kad jų efektyvus polarizacijos sukimo kampas sudaro ne daugiau kaip 105′. Korektūra, apskaičiuota tom absorbcijos indų A_I ir A_{II} kvarco plokštelėm, kurios nukreiptos į nikolio pusę, nepraneša 0,19% visos pro absorbcijos indą A_{II} praleistos σ — šviesos intensingumo. Patirta, kad sakytų veiksnių įtaka toli gražu neišeina iš matavimo tikslumo ribų **).

Prieš kiekvieną matavimą abu elektromagnetai demagnetinami iki 5—8 gausų lauko stiprumo. Tam reikalui vartojamas komutuojamų ir nuosakiai mažinamų magnetinamųjų srovių metodas. Tyrimo metu dabojama, kad nuolat būtų einama tik nuo mažesnių prie didesnių magnetinamųjų srovių, o per tai ir magnetinių laukų.

2. *Tyrimai vidutiniuose laukuose.*

44 mm ilgio absorbcijos indas A_{II} padėtas į lauką H_{II}, kuris keičiamas nuo 0 iki 5000 gausų. A_I ir H_I išjungti. 4 fig. atvaizduoja praleistos pro A_{II} šviesos intensingumą, kaip lauko H_{II} funkciją.

Gautoji kreivė tenka aiškinti šiuo būdu:

Esant $H = 0$, pro absorbcijos indą tepraeina išbarstyta šviesa. Laukuose iki 1000 gausų reiškiasi aukščiau aptartas kreivės įlenkimas. Didesniuose laukuose pro absorbcijos indą praeina, kaip tai seka iš Mrozowskio tyrimų, —25,4 komponentos π— šviesa. Intensingumas auga, 3500 gausų lauke pasiekia maksimumą ir nuo čia iki 4750 gausų praleidžiama visa —25,4 komponentos π — šviesa. Šis tyrimas patvirtina kokybiškus Mrozowskio stebėjimus. Juo pagrindžiama vėlesnių tyrimų eiga.

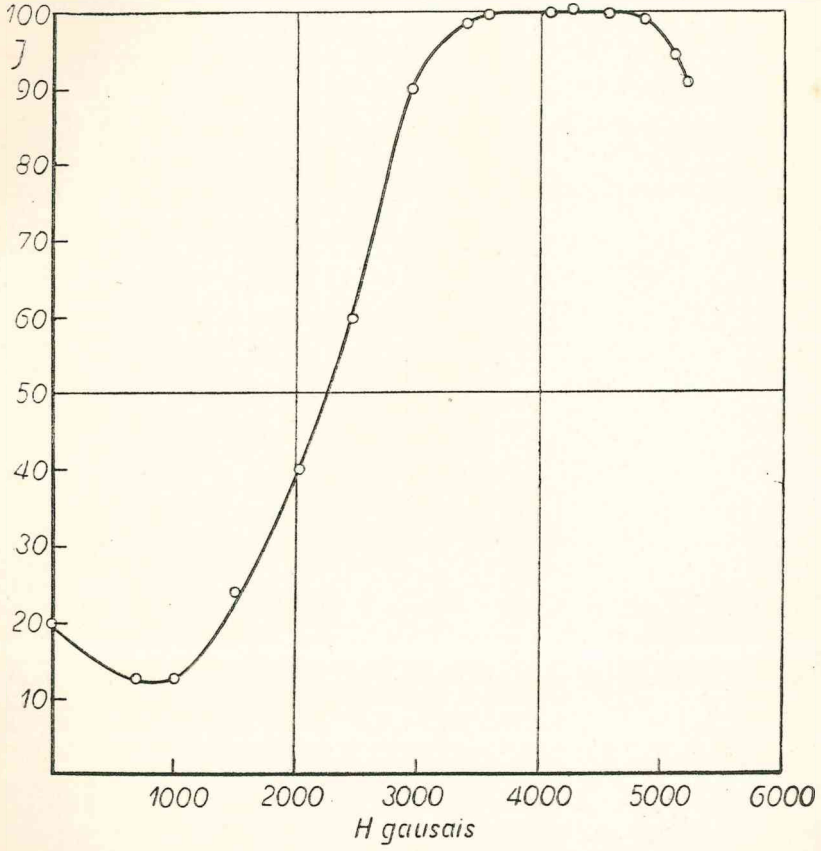
Tolesniuose tyrimuose vartojami abu laukai: lauke H_I filtruojama —25,4 komponentos π — šviesa; lauke H_{II} ji anali-

*) M. Schein [10]), p. 288.

**) Nikolio nuštatymas ir kvarco plokštelių tyrimas smulkiai aprašyta vokiškam tekste [2]).

zuojama. Stipresniems laukams H_{II} gauti atstumas tarp elektromagneto polių sumažinamas iki 19,7 mm., padirbdinus absorbcijos indą A_{II} 18 mm skersmens.

Laukuose H_I ir H_{II} randasi absorbcijos indai 81,5 bei 41,5 mm ilgio. H_I yra pastovus ir sudaro 3550 gausų. Matuojamas filtruotos π — šviesos intensingumas, kaip lauko H_{II} funkcija.



4 fig.

Praleistos pro 44 mm ilgio absorbcijos indą (A_{II}) π — šviesos intensingumas (J) kaip lauko (H_{II}) funkcija. $H_I = 0$, A_I išimtas.

Matavimo eiga ta pati. Gautieji intensingumai (išreikšti galvanometro skalės dalmenimis) redukuojami tuo būdu, kad didžiausia intensingumo vertė palyginama 100. 2 lentelėj surašyti matavimo duomenys. 5 fig. matome grafišką rezultatų vaizdavimą.

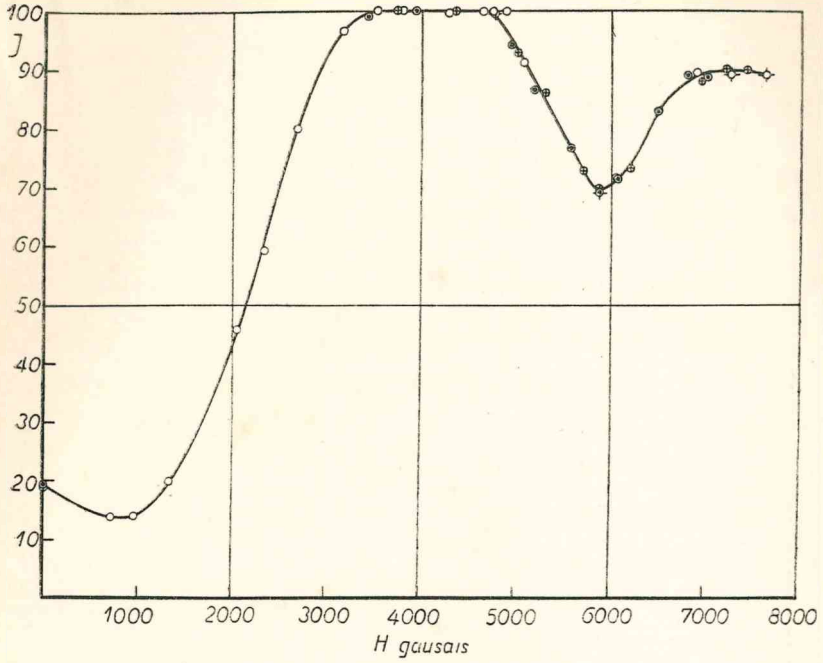
2 lentelė.

H	I	H	I	H	I	H	I
0	19,4	—	—	0	19,8	0	19
720	14	4670	100	3750	100	3440	99
945	14	5810	68,5	4300	100	3900	100
1320	20	7260	89	4670	99,7	4240	99
2050	46	7630	89	4960	93,3	4570	100
2370	59,5			5310	86	4870	93,7
2710	80			5740	72,7	5160	85,8
3130	96,5			5850	70	5560	77,2
3550	100			6050	72,2	5850	68,6
3770	100			6240	73,5	6120	71,9
4300	100			6950	88	6550	83,8
4540	100			7210	90	6770	89
4680	100			7450	90	7010	88,5
4870	100					7200	91
5060	91,2						
5880	69,4						
6880	89,4						

Didesniuose kaip 4750 gausų laukuose vyksta reiškinys, kurio pradžia matyi jau 4 piešiny, būtent: po to, kai 3500 gausų lauke šviesos intensingumas pasiekia maksimumą, pradedant 4750 gausais, jis vėl mažėja; 5850 gausų lauke randasi kreivės minimumas, kuriame intensingumas sudaro 68,5—70% maksimum intensingumo. Dar toliau didinant lauką, kreivė kyla aukštyn, ir 7000 gausų lauke intensingumas atitinka 90% maksimum intensingumo. Nuo čia iki dižiausių elektromagneto tiekiamų laukų (7500 gausų) kreivė praktiškai eina gulsčiai.

Kad patyrus prigimtį proceso, su kuriuo yra susijęs kreivės minimumas, sudaromi laukai H_{II}, atitinką tai kreivės maksimumą ($H_{II} = 4670$ gausų), tai jos minimumą ($H_{II} = 5930$ gausų), ir matuojami intensingumai: vieną kartą, esant kambario temperatūrai (21°C) ir kitą kartą, įmerkus absorbcijos indo A_{II} atšakos vamzdelį su gyvuoju sidabru į skystą orą. Surašytieji į trečiąją lentelę matavimo rezultatai rodo, jog, iššaldžius Hg—garus absorbcijos inde A_{II}, šviesos intensingumas minimumo vietoje tyrimo tikslumo ribose yra toks pat, kaip ir maksimumo vietoje (3A lentelė). 3B lentelės duomenys tai dar ryškiau patvirtina: einant šviesai pro absorbcijos indą A_{II}

iššaldytais gyvojo sidabro garais, intensingumas laukuose nuo 4670 iki 5930 gausų praktiškai nesikeičia.



5 fig.

—25,4 komponentos π — šviesos intensingumo kreivė 41,5 mm ilgio absorbcijos indui A_{II}. $J=f(H_{II})$: H_I =3550 gausų, A_I =81,5 mm.

Iš to, kad intensingumo kreivė laukuose nuo 3500 iki 4750 gausų eina gulsčiai, esame padarę išvadą, kad absorbcijos indo

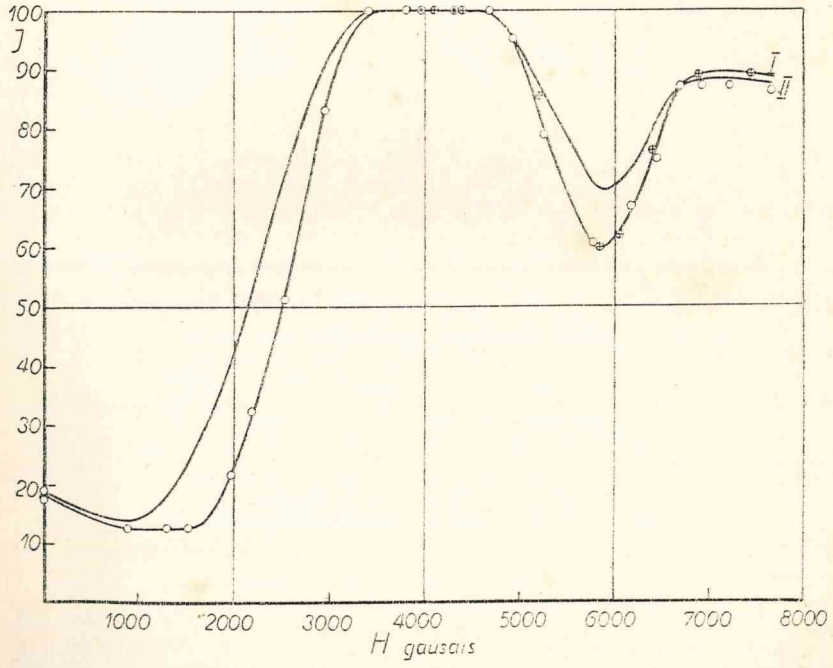
3 lentelė.

	A		B	
Temperatūra	I esant H_2=4670	I esant H_2=5930	Skystas oras	
			H_{II}	I
			4670	86,5
21° C	89,8	60,5	5090	87
Skystas oras	96 5	58	5900	86
21° C	91,5	61,8	5930	86,5

A_{II} atomai šioje vietoje nė kiek nebeabsorbuoja filtruotos šviesos, ją visą praleisdami. Bet pastarasis tyrimas (3A lent.,

4 lentelė.

H	I	H	I	H	I
0	19,6	0	17,5	0	18,3
850	12,3	4010	100	4110	100
1280	12,5	4350	100	4450	100
1540	12,5	5810	60,9	5260	85
1930	21,4	6015	61,5	5850	60,3
2190	33	6190	66,3	6040	60,7
2570	50,9	6450	75,7	6460	76,2
2970	83	6710	87	6950	89
3430	100	6960	87	7480	89
3860	100	7250	87		
4370	100	7600	86,2		
4670	100				
4970	94,6				
5270	79				
5820	60				
6050	61				



6 fig.

—25,4 komponentos π — šviesos intensingumo kreivės ($J=f(H_{II})$ įvairiems absorbcijoms indams A_{II} : I kreivė — 41,5 mm (5 fig.) ir II kreivė —71,5 mm ilgio. H_I =3550 gausų, A_I =81,5 mm.

antroji eilė) rodo, jog, iššaldžius Hg—atomus absorbcijos inde A_{II}, intensingumas padidėjo 7%. Tas, mūsų manymu, neprieštarauja sakytam tvirtinimui, bet tik dar vieną kartą patvirtina mūsų padarytą vadinamą hiperfeinstruktūros „pagrindo" egzistencijos prileidimą, ir būtent štai kuria prasme: esant kambario temperatūrai, absorbcijos π— komponentos 4670 gausų lauke absorbuoja tą dalį hiperfeinstruktūros pagrindo šviesos, kurios dažnumai atitinka Zeemano komponentų dažnumus; iššaldžius Hg—garus, pranyksta absorbcijos vietos (π — komponentos) ir visa hiperfeinstruktūros pagrindo šviesa praeina pro A_{II}; per tai intensingumas pakyla nuo 89,8 iki 96,5. Intensingumo duomenys prieš ir po tyrimų su skystu oru kiek skiriasi: 89,8 ir 91,5, 60,5 ir 61,8. Tas pareina greičiausia nuo to, kad Hg— garų temperatūra prieš ir po tyrimų su skystu oru nebuvo ta pati. Taip pat galimas daiktas, kad per visą tyrimo laiką kiek pakitėjo rezonanso šviesos intensingumas.

Tuo būdu, iš lentelės rezultatų seka, jog 5 fig. kreivės minimumas tikrai yra susijęs su tam tikru Hg— garų absorbcijos procesu, bet ne su kokiu šalutiniu, eksperimento sąlygų sudarytų veiksnių. Jei taip, tai kreivės minimumas, rezonanso šviesos kelyje padėjus didesnį absorbuojamą Hg— garų sluoksnį, turi būti dar ryškesnis. Ir iš tiesų, tyrimai su ilgesniu absorbcijų indu A_{II} tai patvirtina (4 lent., 6 fig.).

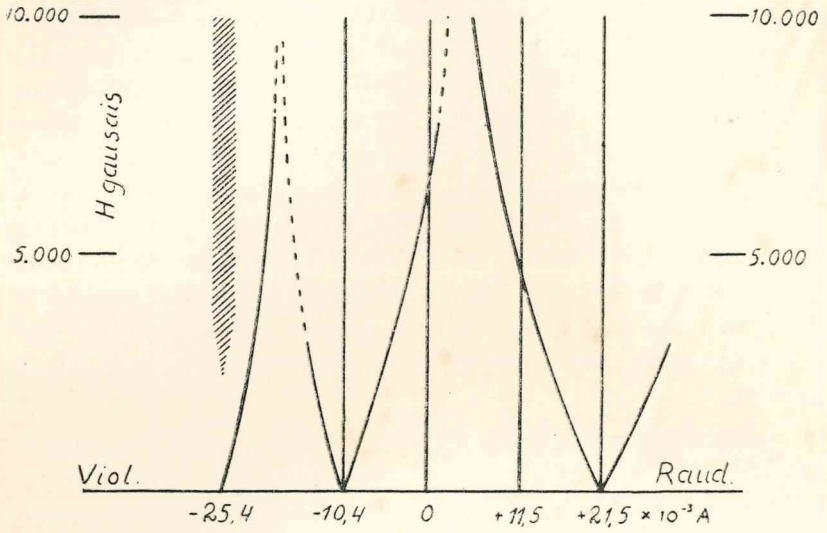
6 fig. II kreivė atitinka absorbcijos indą A_{II} 71,5 mm ilgio, gi I kreivė — 41,5 mm ilgio (5 fig.). Abi kreivės yra visiškai analogiškos, tik II kreivė turi žymiai ryškesnės absorbcijos pobūdį, nei I kreivė.

Tyrimų rezultatų vertinimas.

7 fig. atvaizduota rezonanso 2537 linijos π — komponentų schema, sudaryta iš MacNairo bei Mrozowskio*) tyrimų duomenų. Ištisinės linijos atitinka stebėjimo rezultatus, o brūkšnių linijos vaizduoja spėjamą π— komponentų eigą tose srityse, kuriose Mrozowskis negalėjo betarpiškai ste-

*) S. Mrozowski[11]), II, 5 ir 6 pieš.

bėti. Iš savo kiekybiškų tyrimų (emisijos Zeemano efektas) MacNairas[7]) nustatė anomalinės π— komponentos —25,4 eigą, patiekdamas jos nukrypimui nuo narmalios pazicijos šį reiškinį: $-25{,}4 \pm 0{,}086 \cdot H^{1/2} \cdot 10^{-3}$ A (H išreikšta gausais).



7 fig.

π — komponentų suskilimo schema, sudaryta iš MacNairo ir Mrozowskio tyrimų duomenų.

Mrozowskio atliktieji absorbcijos Zeemano efekto tyrimai yra daugiau kokybiško pobūdžio ir todėl negali duoti kiek tikslesnių anomalinių π— komponentų suskilimo dydžių. Kalbamoji schema paakino Mrozowskį manyti, kad trys hiperfeinstruktūros —25,4; —10,4 ir +21,5 komponentos sudaro vieną tripletą; o iš to jis jau padarė išvadą, kad anomalinų π— komponentų —10,4 eiga turėtų tokia būti, kokią ženklina brūkšnių linijos. Absorbcijos tyrimų atveju (pav., Mrozowskio) ištisinės linijos atitinka absorbuojamas Zeemano komponentas, o brūkšniuotas rėžis vaizduoja Mrozowskio stebėtą praleistą pro absorbcijos indą —25,4 komponentos π — šviesą.

Kaip sutinka mūsų matavimų duomenys su kalbamąja schema?

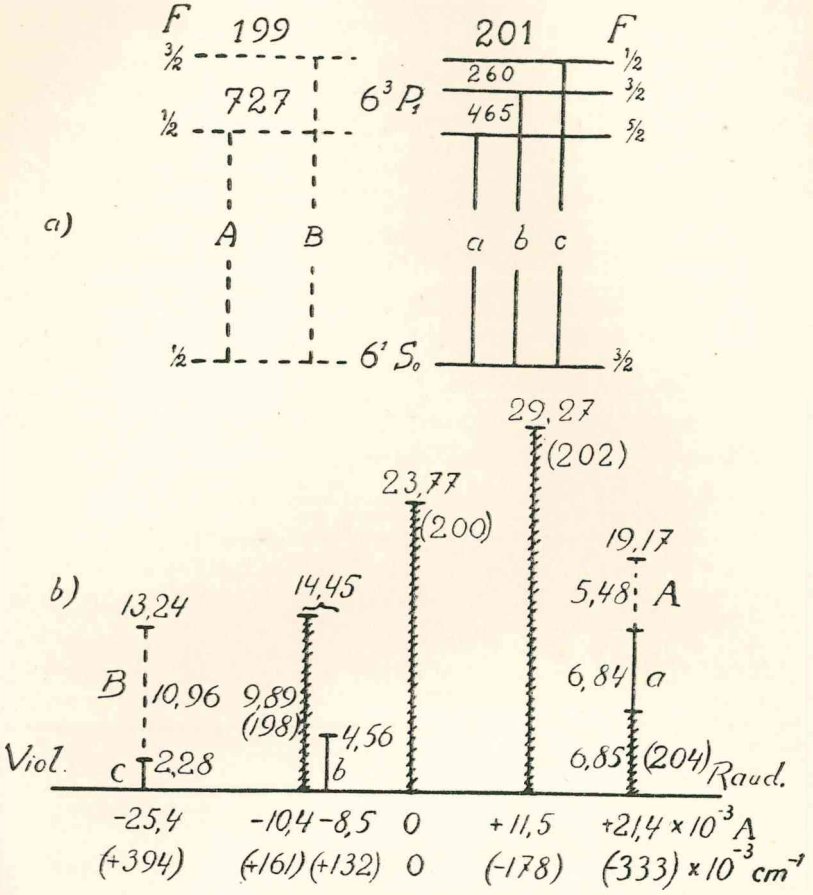
Laukuose iki 4750 gausų mūsų gautieji rezultatai bendrais bruožais telpa į kalbamą schemą, būtent: esant 5 fig. tyrimų sąlygoms, 1000—1500 gausų laukuose pro absorbcijos indą jau praeina —25,4 komponentos π — šviesa, 3500 gausų lauke ji pasiekia intensingumo maksimumą, kuris tęsiasi iki 4750 gausų. Bet gi toliau mūsų patirtasai minimumas (H=5850 gausų), kuriame intensingumas 71,5 mm ilgio absorbcijos indui tesudaro 60% maksimum intensingumo, visai prieštarauja 7 fig. schemai. Jei šis minimumas yra susijęs, kaip kad mes patyrėme, su tam tikru absorbcijos procesu, tai Mrozowskio vartotiems 80 ir 90 mm ilgio absorbcijos indams jis turėtų būti dar ryškesnis, o per tai ir jo pasigautam tyrimo metodui lengvai pastebimas. Vienok Mrozowskis tvirtina, kad intensingumas pro absorbcijos indą praleistos šviesos —25,4 „iki didžiausių pasiektų laukų (8000 gausų) lieka pastovus“ *).

Sakytam prieštaravimui išaiškinti ir iš viso mūsų intensingumo kreivėms interpretuoti tenka pasigauti hiperfeinstruktūros teorijos ir jos magnetiško suskilimo klausimo.

Pasiremdami magnetiniu sąveiksmu tarp atomo branduolio ir išorės elektronų, taip pat ir izotopų pasistūmimo hipoteze, Schueleris ir Keystonas [14]) išanalizavo kai kurias Hg— linijas, tame skaičiuje ir 2537 liniją. Išeidami iš 4078 bei 4358 Hg— linijų 6^3P_1 termos suskilimo, iš Woodo patiektų atstumų tarp 2537 linijos komponentų, iš Astono surastų Hg— atomo izotopų kiekių ir iš jų pačių atliktų matavimų, Schueleris ir Keystonas sudarė 2537 linijos struktūros schemą (8 fig.). 8a fig. matyti neporinių izotopų Hg_{199} (branduolio momentas $= \frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}$) ir Hg_{201} (branduolio momentas $= \frac{3}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}$) termų suskilimas. Ištisinės linijos (8a ir 8b fig.) atitinka izotopą Hg_{201}, brūkšnių linijos izotopą Hg_{199} ir brūkšniuotos linijos porinius izotopus (braduolio momentas $= 0$). Atstumai tarp komponentų išreikšti bangų skaičiaus vienetais 10^{-3} cm^{-1} ir ilgio vienetais 10^{-3} A. Skaičiai viršum komponentų rodo jų intensingumus, apskaičiuotus visos linijos inten-

*) S. Mrozowski [11]), I, 471 p.

singumo procentais. Schueleris ir Keystonas prileidžia, jog linijos α (Hg_{201}), A(Hg_{199}) iš vienos pusės ir c(Hg_{201}), B(Hg_{199}) iš antros pusės spektroskopiškų aparatų aiškštinamosios galios ribose sutampa. Linija b (Hg_{201}) yra pa-



8 fig.

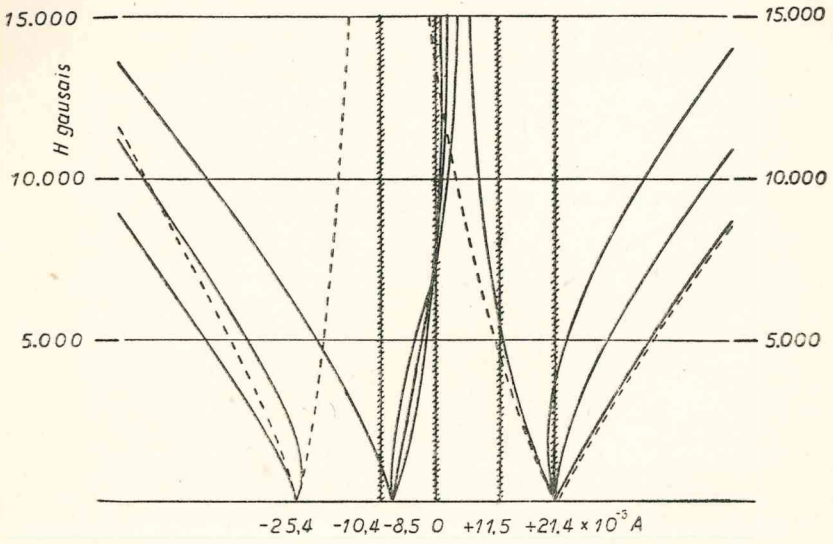
Schuelerio ir Keystono patiektoji 2537 A Hg — linijos hiperfeinstruktūros schema.

a) Hg_{199} ir Hg_{201} termų suskilimas: F magnetiniai kvantų skaičiai, atstumai tarp termų išreikšti $10^{-3}cm^{-1}$ vienetais.

b) Ištisinės linijos atitinka Hg_{201} izotopą, brūkšnių linijos — Hg_{199} ir brūkšniuotos linijos — porinius izotopus. Skaičiai viršum linijų rodo jų intensingumus, apskaičiuotus visos 2537 linijos intensingumo % %. Skaičiai skliausteliuose reiškia izotopų vertes. Atstumai tarp komponentų išreikšti $10^{-3}cm^{-1}$ ir A (angstremų) vienetais.

sistūmusi —10,4 linijos (Hg_{198}) atžvilgiu per 29.10^{-3} cm^{-1} ilgesniųjų bangų link. Woodo, panelės Shrammen, MacNairo ir Murakawos nuotraukose abi šios linijos nėra išskirtos.

Išeidamas iš Schuelerio ir Keystono patiektos linijos struktūros schemos, kvantų mechanikos pagrindais Inglisas [15]) išskaičiavo magnetišką Hg_{199} ir Hg_{201} izotopų $^3P_1$ termos suskilimą, taip pat ir atitinkamų Zeemano komponentų intesingumus, kaip magnetinio lauko funkciją. Šiuos savo teorinius duomenis sulygino su mūsų eksperimentiniais



9 fig.

Teorinė π — komponentų suskilimo schema.

rezultatais. Paėmus Ingliso skaičiavimus pagrindan, sudaryta visos hiperfeinstruktūros π — komponentų schema (9 fig.) kurioje, kaip 8 fig., ištisinės brūkšnių ir brūkšniuotos linijos atitinka tam tikras izotopų rūšis.

Turint prieš akis šią schemą, darosi visiškai suprantamas mūsų intensingumo kreivių (6 fig.) minimumo atsiradimas: trumpesniųjų bangų absorbcijos Zeemano komponentą —8,5 ca 6.000 gausų lauke eina per emisijos —25,4 komponentą ir absorbuoja dalį jos šviesos. Tuo būdu, pasitvirtina mūsų anks-

čiau trumpam pranešime [1]) pareikštas prileidimas, padarytas, pasiremiant ponios K. Darwin [23]) sudaryta magnetiško suskilimo schemabendru dupleto ($^2P_{3/2} - {}^2S_{1/2}$) ir tripleto ($^3P_2 - {}^3S_1$) atveju.

Panaudodamas 5 fig. kreivės minimumo dydį, Inglisas apskaičiavo visą intensingumo kreivės eigą ir ją sulygino su eksperimentiniais duomenimis. Tam reikalui jis redukavo eksperimentinę kreivę ta prasme, kad iš viso gautojo intensingumo atėmė pastovų išbarstytos šviesos (hiperfeinstruktūros pagrindo) kiekį, būtent, tą viso intensingumo dalį (14%), kuri atitinka 750 gausų lauką *). Kaip matyt iš Ingliso darbo 4 fig., teorinė kreivė, bendrai imant, sutampa su eksperimentine. Įsidėmėtini šie skirtumai: 1) giliausias minimumo taškas teoriškai atitinka 6000 gausų, o eksperimentiškai 5850 gausų lauką; 2) teorinė kreivė kilimo dalyje (nuo 0 iki 3500 gausų) ir minimumo vietoje eksperimentinės atžvilgiu yra pasistūmusi ilgesniųjų bangų link.

Pagal linijos struktūros schemą —25,4 komponentos intensingumas yra suma sutampančių B ir c linijų intensingumų, o pastarųjų santykis lygus 10,96 : 2,28. Kad teorinė ir eksperimentinė kreivė geriau sutaptų, Inglisas prileidžia, jog B linija c linijos atžvilgiu yra pasistūmusi per 20.10^{-3} cm^{-1} (arba $1{,}3 . 10^{-3}$ A) ilgesniųjų bangų link. Šis prileidimas nepriešarauja struktūros schemai, nes anot Schuelerio ir Keystono relatyvi sakytų linijų pozicija gali būti keičiama iki 30.10^{-3}cm^{-1}.

Lyginant teorinę kreivę su eksperimentine, tenka atsižvelgti šta į kuriuos momentus:

1. Pakankamam rezonanso šviesos intensingumui gauti paprastai rezonanso lempoje sudaromas baigtinio pločio šviečiamasis sluoksnis. Per tai spinduliuojamoji linija yra iš dalies reabsorbuojama šviečiamajam sluoksny ir todėl kiek nutolsta nuo idealios Dopplerio formos [24]). Ingliso skaičiavimai yra atlikti, prileidžiant, jog turima reikalas su begalo plonu šviečiamuoju sluoksniu, vadinasi, su idealia linijos forma.

*) Žurnale Helv. Phys. Acta (Vol. VI, 273, 1933) publikuota kreivė išbrėžta, pasiremiant vien pirmaisiais tyrimo duomenimis, kurie kiek skiriasi nuo galutinės kreivės (5 fig.) duomenų. Vienok Ingliso skaičiavimų pagrindan padėti jau galutini duomens.

2. Be 2537 linijos hiperfeinstruktūros komponentų, rezonanso lempa spinduliuoja dar išbarstytą šviesą, kurios dažnumai, kaip matėme, iš dalies atitinka dažnumus, esamus tarp komponentų ir greta visos hiperfeinstruktūros. Esant H=0, išbarstytos šviesos intensingumas sudaro arti 20% stebėto maksimum intensingumo (5 fig.). Augant laukams, tą šviesą iš dalies absorbuoja Zeemano komponentos, kurių platumą nusako absorbcijos indo ilgumas. Kadangi laukas H_I viso tyrimo metu yra 3550 gausų stiprumo, tai savaime suprantama, jog, kaip kad Inglisas manė, didžiausias pro absorbcijos indą A_I praėjusios išbarstytos šviesos intensingumas atitinka 0 ir 3550 gausų laukus H_{II}. Kitokio stiprumo laukuose dalis išbarstytos šviesos gali būti atitinkamų Zeemano komponentų dar kiek absorbuota. Prileidžiant, kad ši išbarstyta šviesa tolydžio išdėstyta hiperfeinstruktūros komponentų tarpuose ir atimant tam tikrą pastovią jos vertę (kaip tai kad Inglisas daro), galima gana tiksliai eliminuoti jos veikimą intensingumo kreivės eigą. Bet galimas daiktas, kad išbarstytos šviesos intensingumas nėra vienodas visoje hiperfeinstruktūros srityje. Šiuo atveju tam tikruose laukuose gali įvykti žymesnių išbarstytos šviesos intensingumo pakitėjimų, o per tai ir intensingumo kreivės iškraipymų. Jei tas įvyktų laukuose nuo 6750 iki 7500 gausų, tai tuo ir būtų aiškinamas tas faktas, kad mūsų kreivių (6 fig.) intensingumas toje vietoje yra per 10% mažesnis nei maksimum intensingumas (3550—4750 gausų).

3. Einant magnetiško suskilimo schema, galimas daiktas, kad mūsų tyrimo sąlygomis (80,5 mm ilgio ab. indas A_I) normalinė absorbcijos Zeemano —10,4 komponenta absorbuoja ne visą hiperfeinstruktūros —8,5 komponentos π — šviesą, o dalį jos praleidžia. Vienok Mrozowskis, vartodamas ir ilgesnius kaip 80,5 mm absorbcijos indus, nėra pastebėjęs —8,5 komponentos π — šviesos. Turint galvoj nedidelį atstumą tarp emisijos —8,5 linijos ir absorbcijos —10,4 linijos, be to, dar —25,4 ir —8,5 intensingumo santykį (13,24 : 4,56), reikia manyt, jog, jei ir būtų praleidžiama dalis —8,5 komponentos π — šviesos, tai ji mūsų tyrimo sąlygomis vargu bau sudarytų kiek žymesnį pastebimą efektą. Tuo būdu, išeina, kad mūsų parinktasai tyrimo metodas pirma eile taikintinas tam, kad iš intensingumo kreivių (intensingumas, kaip magnetinio lauko

funkcija) minimumų bei maksimumų pozicijų sprendus apie hiperfeinstruktūros Zeemano efektą. Absoliutiniams intensingumo matavimams jis yra mažiau tinkamas.

Prieš baigdami sulyginkime dar kitų autorių eksperimentinius rezultatus (7 fig.) su teorinėmis Ingliso išvadomis (9 fig.).

Normalinės —10,4 (Hg_{198}), o (Hg_{200}), + 11,5 (Hg_{202}) ir + 21,5 (Hg_{204}) linijų Zeemano π — komponentas stebėjo kaip MacNairas, taip ir Mrozowskis. Iš keturių teoriškai numatytų anomalinių —25,4 linijos π — komponentų (9 fig.) abu autoriai stebėjo tik vieną ilgesnėmis bangomis; ji atitinka be abejo vieną iš B linijos (Hg_{199}) π — komponentų. Tris beveik sutampančias —8,5 linijos komponentas Mrozowskis palaikė per vieną ir ją pasekė iki 8000 gausų. Trumpesniųjų bangų —8,5 linijos (pagal Mrozowski „—10,4") π — komponentą Mrozowski's galėjo sekti tik iki 3000 gausų. Trumpesniųjų bangų —21,5 linijos π — komponenta (6 fig.) yra greičiausia indentiška su viena kuria iš beveik sutampančių A (Hg_{199}) ir a (Hg_{201}) linijų π—komponentų. Vos iki 3000 gausų stebėtoji ilgesniųjų bangų 21,5 linijos π —komponenta galima priskirti dviem sutampančiom A ir a linijų π — komponentom, arba kitai a linijos π— komponentai, kurios magnetiškas suskilimas yra didesnis, nei tų dviejų. Mrozowskio prileidimas, kad —25,4; —10,4 ir +21,4 komponentos sudaro tripletą ir kad, vadinasi, trumpesniųjų bangų —10,4 linijos Zeemano komponenta su ilgesniųjų bangų —25,4 linijos π— komponenta 25,4 rodo Paschen-Backo efektą, prieštarauja Ingliso išskaičiuotai magnetiško hiperfeinstruktūros suskilimo schemai.

Lygindami mūsų matavimo rezultatus su Ingliso skaičiavimais, gauname: 1) Trumųjų bangų —8,5 linijos π — komponenta 5850 gausų lauke kerta emisijos —25,4 komponentą, kas visiškai sutinka su teorija ir prieštarauja Mrozowskio duomenims. 2) Teorinė π — suskilimo schema —25,4 komponentos, kurią sudaro B linija (Hg_{199}) ir c linija (Hg_{201}), bent iki 3500 gausų sutinka su eksperimentiniais rezultatais. Šis sutikimas yra dar geresnis, jei padaryti smulkią korektūrą ($1{,}3.10^{-3}$ A) relatyvėse Bir c linijų pozicijose. Ta dalis dupleto Hg_{199} ir tripleto Hg_{201} magnetiško suskilimo, kuri buvo

prieinama tyrimams, visiškai sutampa su matavimų duomenimis.

Sudėtingam linijos 2537 hiperfeinstruktūros suskilimui tirti ir tuo būdu Schuelerio ir Keystono sudarytai linijos struktūros schemai tikrinti reikia pasigauti metodo, kuris teiktų didelę aikštinamąją galią. Mūsų naudotasis metodas kaip tik turi tokių savumų.

Santrauka.

1. Ištirtas ir pritaikintas labai silpnoms fotosrovėms matuoti elektroninis dviejų tinklelių vamzdelis *).

2. Kombinuojant Mrozowskio filtravimo būdą su Malinowskio-Scheino rezonanso kreivių metodu, sudarytas metodas tirti paskiroms gyvojo sidabro rezonanso 2537 linijos hiperfeinstruktūros π — komponentoms.

3. Iš atliktų matavimų padaryta išvada, kad 5850 gausų lauke trumpųjų bangų —8,5 linijos (b linija, Hg_{201}) π — komponenta kerta hiperefeinstruktūros —25,4 komponentą (c linija, Hg_{201} ir B linija, Hg_{199}), kas sutinka su Ingliso skaičiavimais, kurių pagrindan padėta Schuelerio ir Keystono linijos struktūros schema.

4. Teorinė B linijos (Hg_{199}) ir c linijos (Hg_{201}) suskilimo schema bent iki 3550 gausų atitinka eksperimento duomenis. Šis atitikimas yra dar geresnis, jei—kaip kad Ingliso skaičiavimai parodė — prileisti, jog B linija c linijos atžvilgiu yra pasistūmusi per 20.10^{-3} cm^{-1} arba $1,3 . 10^{-3}$ A ilgesniųjų bangų link.

5. Toji Schuelerio ir Keystono sudarytosios linijos struktūros schemos dalis, kuri buvo prieinama eksperimentams, sutinka su tyrimų duomenimis.

6. Sugretinti ir su teoriniais duomenimis sulyginti MacNairo, Mrozowskio ir mūsų atliktųjų tyrimų rezultatai.

---

*) Šiame rašiny tik patiekta stiprintuvo schema ir pabrėžti pagrindiniai jo savumai. Plačiau žiūr.: A. Žvironas [2]).

Antroji dalis: σ- Komponentos.

Tyrimų eiga.

Tyrimai atliekami šiuo keliu (1 fig.):

1. Paleidus į darbą siurblius, rezonanso lempoje ir absorbcijos induose sudaromas vakuumas ne mažiau, kaip 0,001 mm Hg slėgimo.

2. Paleidžiamas į darbą fotocelės ir stiprintuvo įrengimas. Laukiama, kol nusistovi elektroninio vamzdelio kaitinimo, anodo ir antrinio tinklelio srovės — kol galvanometras nurimsta svyravęs.

3. Uždegama gyvojo sidabro lanko lempa ir laukiama apie 10 min., kol nusistovi ją maitinamoji srovė.

4. Įjungiama tam tikra magnetinamoji elektromagneto H_I srovė. Su kompensacijos špulių pagalba kompensuojamas sužadinto magnetinio lauko veikimas elektroninį vamzdelį.

5. Pagal tyrimų rūšį varijuojamas magnetinis laukas H_{II} ir matuojamas praleistos pro absorbcijos indus A_I ir A_{II} „ultravioletinės šviesos" intensingumas, kaip lauko H_{II} funkcija. Kai kurių tyrimų atveju laukas H_I išjungiamas ir absorbcijos indas A_I išsukamas iš spindulių kelio. Kiekvieną kartą keičiant lauką H_{II}, matuojamas atėjusios į fotocelę šviesos intensingumas dviem atvejais: vieną kartą įdėjus į spindulių kelią stiklo plokštelę, kuri absorbuoja visus spindulius trumpesnėmis kaip 3131,5A bangomis, ir antrą kartą išėmus plokštelę iš spindulių kelio. Pirmuoju atveju gaunamas „matomosios šviesos" intensingumas, o antruoju „matomosios" + „ultravioletinės šviesos" intensingumas. Atitinkančių tuos matavimus galvanometro atsilenkimų skirtumas nusako intensingumą „ultravioletinės šviesos", kurią, kaip kad pirmosios dalies tyrimai parodė, sudaro tam tikrų 2537 linijos hiperfeinstruktūros komponentų šviesa ir dar vadinamasis tų komponentų „pagrindas".

Kadangi praėjusios pro absorbcijos indus „matomosios šviesos" intensingumas nepareina nuo magnetinio lauko stip-

rumo, tai abiejų laukų H_I ir H_{II} veikimas elektroninį vamzdelį kompensuojamas, įdėjus į spindulių kelią stiklo plokštelę.

Po kiekvieno matavimo abudu elektromagnetai demagnetinami iki 8—10 gausų. Matavimų metu dabojama, kad visuomet būtų einama tik nuo mažesnių prie didesnių magnetinamųjų srovių.

Bendros tyrimo metodo ir aparatų detalės smulkiau aprašytos aparatūros skyriuje ir iš dalies pirmojoj darbo daly.

Tyrimų rezultatai.

1. — *25,4 komponentos σ—šviesa.*

Iš Mrozowskio[11]) tyrimų ir magnetiško suskilimo schemos (9 fig.) seka, jog Hg—rezonanso 2537 linijos šviesai einant pro 80—90 mm ilgio absorbcijos indą, padėtą į magnetinį lauką arti 3500 gausų stiprumo, —10,4; —8,5; +11,5 ir +21,4 hiperfeinstruktūros komponentų π —šviesa absorbuojama savų arba gretimų normalinių Zeemano π —komponentų; gi π —šviesa hiperfeinstruktūros —25,4 komponentos, kuri turi vien tik anomalines Zeemano komponentas, yra praleidžiama. Užpakaly nikolio N (1 fig.), kuris taip nustatytas, kad elektriškas vektorius yra lygiagretiškas su lauko linijom, gaunama filtruota vien tik —25,4 komponentos π — šviesa. Atliekant pirmojoj daly aprašytus tyrimus, absorbcijos indas A_{II} buvo padėtas į keičiamą magnetinį lauką H_{II}, kurio linijos lygiagretiškos su elektrišku nikolio vektorium. Ši schema įgalino atlikti tyrimus su filtruota —25,4 komponentos π — šviesa.

Filtruotai tos pačios komponentos σ — šviesai gauti pradžioj buvo sumanyta, pavartojus atitinkamą kvarco „ketvirčio bangos plokštelę", depolarizuoti sakytu būdu išfiltruotą π — šviesą ir praleisti ją pro antrą nikolį, iš kurio teišeitų vien tik —25,4 komponentos σ — šviesa. Bet taip išfiltruota σ — šviesa, praėjusi pro du absorbcijos indus, du nikolius ir depoliarizacijos plokštelę, yra tokio silpno intensingumo, kad tikslesnių matavimų nebuvo galima atlikti. Todėl nuo šio metodo teko atsisakyti.

Tuomet antras elektromagnetas (H_{II}) buvo pasuktas 90° apie gulsčią ašį taip, kad jo lauko linijos būtų statmeniškos su piešinio plokštuma ir, vadinasi, statmeniškos su lauko H_I linijom ir su elektrišku nikolio vektoriu'm. Tuo būdu, absorbcijos inde A_I išfiltruota —25,4 komponentos π — šviesa, patekusi į besirandantį lauke H_{II} absorbcijos indą A_{II}, paverčiama tos pat komponentos σ — šviesa. Dabar su σ — šviesa galima atlikti tyrimus, analogiškus pirmojoj daly aprašytiems.

Sekamuose tyrimuose vartojami absorbcijos indai A_I 81,5 mm ir A_{II} — 41 mm ilgio. Lauko H_I intensingumas pastovus ir sudaro 3600 gausų. Gyvojo sidabro lanko lempos srovė 4,2 amp. stiprumo. Matuojamas praleistos pro absorbcijos indą A_{II} filtruotos —25,4 komponentos σ— šviesos intensingumas, kaip lauko H_{II} funkcija.

Matavimai atliekami vasarą. Dėl drėgno oro stiprintuvo vamzdelio tinklelis, sujungtas su fotocelės anodu, nustoja kiek gaunamo iš fotoelektronų įlydžio. Per tai neveikia kaip reikiant stiprintuvas. Tenka kambario orą džiovinti, jį šildant. Abiejų absorbcijos indų ir rezonanso lempos atšakos vamzdeliai su gyvuoju sidabru įmerkiami į vandenį, kurių temperatūra tyrimo metu sudaro 27°C. Šią temperatūrą atitinka sočių gyvojo sidabro garų slėgimas apie 0,0023 mm Hg.

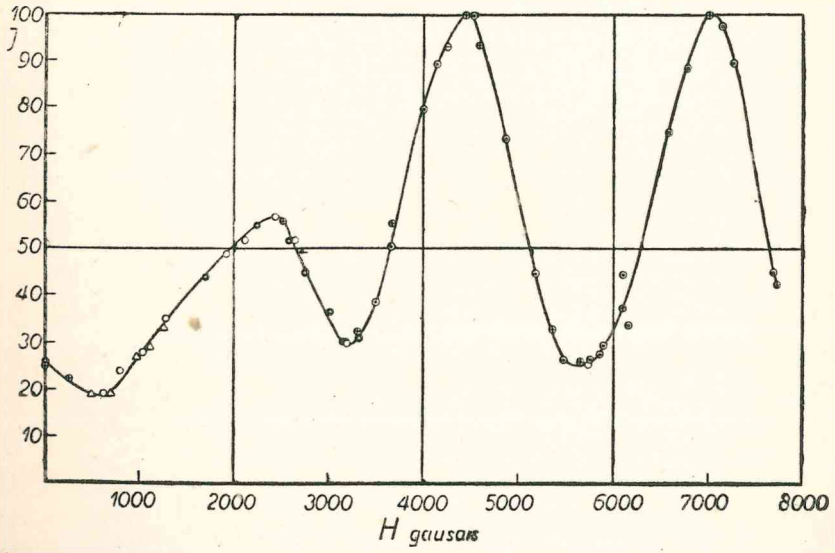
Stipriai vėsinama gyvojo sidabro lanko lempa nedega ilgesnį laiką pastoviai. Nesti pakankamai pastovi ir rezonanso lempos emisija. Todėl vieno tyrimo bėgy negalima atlikti intensingumo matavimų kiek mažesniais šuoliais visame lauko H_{II} intervale nuo 0 iki 7700 gausų. Tam tikslui matuojami intensingumai aprėžtuose lauko H_{II} intervaluose. Atlikus kelių tyrimų matavimus, apimančius intervalus nuo nulio iki didžiausių elektromagneto H_{II} teikiamų laukų, jie suvedami į vieną, gautus duomenis redukuojant šiuo būdu: maksimum intensingumas (H_{II} =4450 gausų) prilyginamas 100; jungiamaisiais taškais įvairiems tyrimams laikomi tie, kurie atitinka maksimum arba minimum intensingumus; pastarųjų vertės itin stropiai matuojamos.

5 lent. surašyti sakytu būdu redukuoti 8 tyrimų duomenys. Grafiškai jie atvaizduoti 10 fig.

Paskum paimtas 71 mm ilgio absorbcijos indas ir atlikti analogiški tyrimai. 6 lent. ir 11 fig. vaizduoja septynių tyrimų

5 lentelė.

1		2		3		4		5		6		7		8	
H_{II}	I	H_{II}	I	H_{II}	I	H_{II}	I	H_{II}	I	H_{II}	I	H_{II}	I	H_{II}	I
														Minima	
0	24	0	24	0	25	0	24	0	25	0	26	5750	27	0	25
250	22,5	620	19	1700	44	250	22,5	3200	31	3150	30,8	5850	28	3200	30
510	19,5	770	24	2250	55	510	19,5	3500	39	3300	32,5	6100	45	5700	26
700	19,5	1040	28	2570	52	700	19,5	3660	51	3660	56	6570	75		
900	27	1280	35,5	2750	45,5	900	27	4000	79,5	4220	93	6780	89	Maxima	
1100	29	1930	49	3020	37	1100	29	4120	89	4430	100	7000	109		
1250	33,5	2120	52	3200	30,4	1250	33,5	4520	100	4570	93,5	7120	98	0	25
2520	56	2450	56,5	3330	31,5	2520	56	4870	74	5350	33,5	7230	90	2450	56
		2630	52					5170	45,5	5650	26,5	7700	45	4450	100
		3200	30,5					5480	27	6100	38			7000	100
								5730	26	7000	100			7000	98,5
								5900	30	7730	43				
								6170	34						



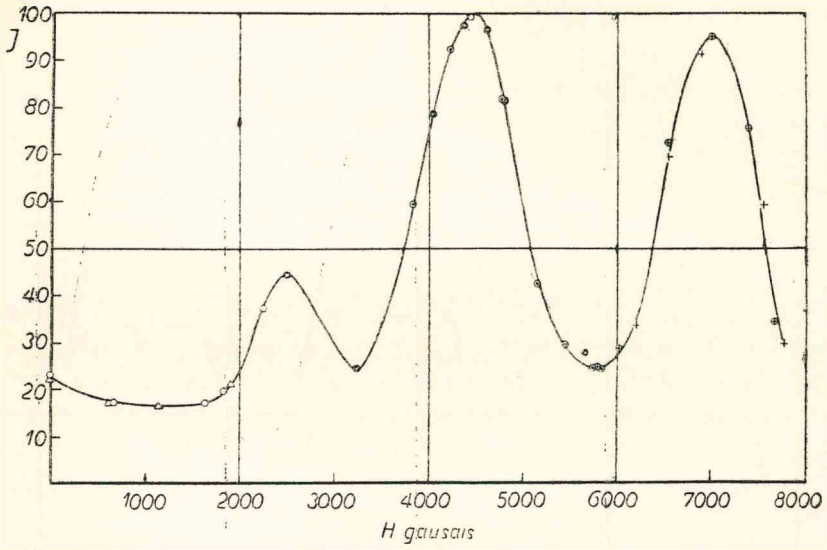
10 fig.

—25,4 komponentos σ— šviesos intensingumo kreivė. $J=f(H_{II})$: $H_I=$ =3600 gausų, A_I =81,5 mm, A_{II} =41 mm.

rezultatus. Kambario temperatūra 30°C, kurią atitinka sočių gyvojo sidabro garų slėgimas absorbcijos induose vidutiniškai 0,0029 mm Hg.

6 lentelė.

1		2		3		4		5		6		7	
H_{II}	I	H_{II}	I	H_{II}	I	H_{II}	I	H_{II}	I	H_{II}	I	H_{II}	I
0	22,5	0	23,5	3200	25	3200	25	5770	26	5750	26	Minima	
650	17	700	17,5	4000	79	3780	60	5970	29	6150	34	0	23
1150	17	1400	17,5	4350	98	4170	93	6500	73	6500	70	3200	24
1870	22	1800	20,5	4570	97	4400	100	6980	96	6830	92	5750	24
2450	45	2200	37,5	4760	82	4720	82,5	7330	76	7500	60		
		2450	45	5620	28	5120	43	7650	35	7750	30	Maxima	
						5420	30					2450	45
						5730	25					4450	100
						5800	25					7000	95
												7000	96



11 fig.

—25,4 komponentos σ — šviesos intensingumo kreivė. $J=f(H_{II})$: H_I = =3600 gausų, A_I =81,5 mm, A_{II} =71 mm.

2. *Nefiltruota hiperfeinstruktūros* σ — *šviesa.*

Absorbcijos indas A_I išimtas iš spindulių kelio, magnetinamoji elektromagneto H_I srovė išjungta. Į magnetinį lauką H_{II} padėtas 41 mm ilgio absorbcijos indas A_{II}. Elektriškas nikolio vektorius statmeniškas su lauko H_{II} linijom, taip kad

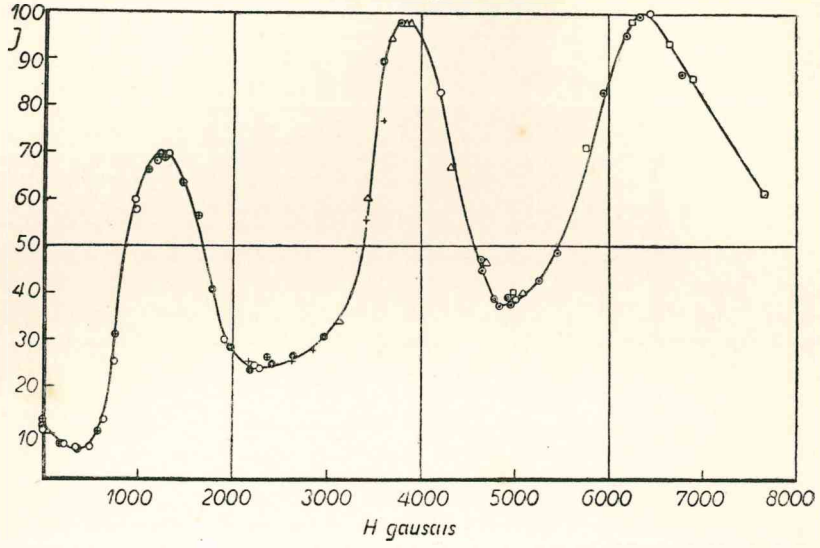
7 lentelė.

1		2		3		4		5		6		7		8		9	
H	I	H	I	H	I	H	I	H	I	H	I	H	I	H	I	H	I
0	13	0	12	2200	25,5	0	11	4670	47,5	3780	98	4970	40	2240	25	Minima	
230	8	170	8	2310	24,3	1250	70	4810	39	4220	82	5770	71	3140	33,5		
350	7	380	6,5	2470	25	1800	41	4950	39,5	4670	45	6250	98,5	3430	61	0	13
510	7	570	11	2670	25,8	2000	28,5	5030	39	4840	37	6480	100	3680	94,5	2250	25
650	13	770	31,5	2900	28	2220	24	5270	43	4970	37,5	6660	94	3820	98	4950	39
770	25,5	1000	60,5	3370	54,5	2310	25			5480	49	6900	86,5	3870	98		
1030	58	1150	66,5	3610	77	2420	25			5980	83	7640	62	4300	77	Maxima	
1230	68,5	1280	69	3830	97,5	2650	27			6230	95,5			4710	47		
1250	68,5	1480	64			2980	31			6370	99			5100	40	1300	69
1280	69	1650	57			3600	90			6480	100					3800	98
1380	69,5	2400	27							6810	87					3850	98,5
1930	30,5															6450	100

nikolis absorbuoja visą rezonanso lempos π — šviesą. Tuo būdu, į absorbcijos indą A_{II} krinta visų hiperfeinstruktūros komponentų σ — šviesa.

Gyvojo sidabro lanko lempa maitinama 3,6 amp. srove. Kambario temperatūra 27°C.

Matavimų eiga ta pati. Visų tyrimų duomenys (7 lent. ir 12 fig.) redukuojami tuo būdu, kad maksimum intensingumas, esant H_{II} =6450 gausų, prilyginamas 100. Maksimumų ir minimumų pozicija surandama iš daugelio matavimų.



12 fig.

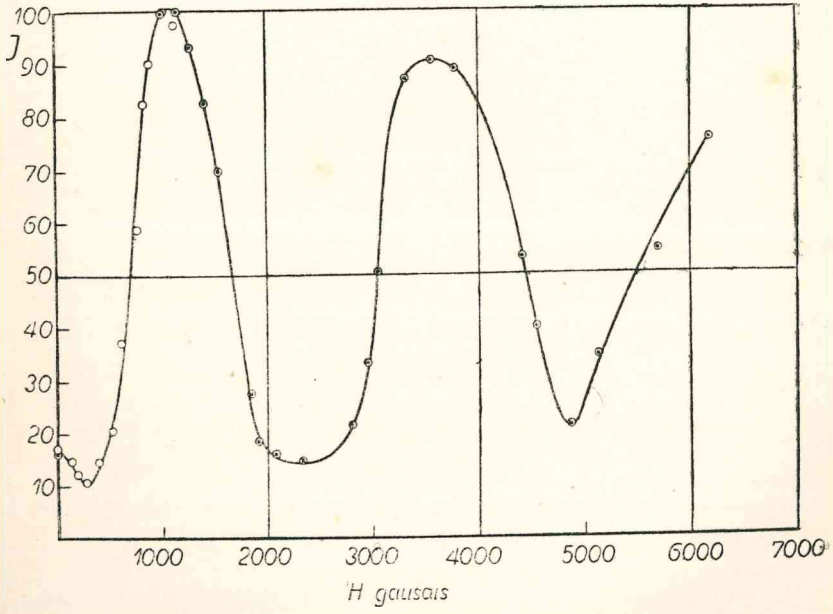
Nefiltruotos hiperfeinstruktūros σ_3 — šviesos intensingumo kreivė. $J=f(H_{II})$: H =0, A_I išimtas, A_{II} =41 mm.

3. 0 ir + 11,5 komponentų σ — šviesa.

Kalbamieji tyrimai buvo atlikti, panaudojant pirmosios dalies schemą, būtent: lauko H_{II}, kaip ir lauko H_I, linijos buvo taip pat piešinio plokštumoj ir statmeniškos su spindulių keliu. Nikolis taip nustatytas, kad elektriškas vektorius statmeniškas su abiejų laukų linijom. Laukuose H_I ir H_{II} randasi absorbcijos indai A_I ir A_{II} atitinkamai 81,5 mm ir 41,5 mm ilgio. Kambario temperatūra 20°C.

8 lentelė.

1		2			
H_{II}	I	H_{II}	I	H_{II}	I
0	17	0	16	2960	33
130	14,5	820	82,5	3080	50
180	12	1030	99,5	3330	86,5
260	10,5	1170	100	3580	90,5
370	14,5	1280	93	3830	88
520	20,5	1410	82,5	4430	54
610	37	1560	69,5	4570	39,5
780	58,5	1850	27,5	4870	21
930	90	1930	18,3	5150	34
1040	100	2090	16	5720	54
1130	97	2570	14,5	6200	75
		2800	21		



13 fig.

0 ir + 11,5 komponentų σ — šviesos intensingumo kreivė. $J=f(H_{II})$: H_I =1150 gausų, A_I =81,5 mm, A_{II} =41,5 mm.

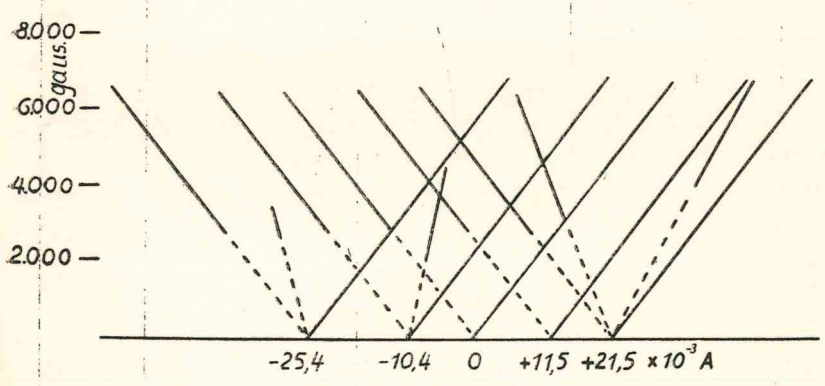
Sudarius, sakysime, 1150 gausų lauko H_I sitprumą, —25,4; —10,4; —8,5 ir +21,5 komponentų σ — šviesa absorbuojama atitinkamų anomalinių Zeemano komponentų, gi σ — šviesa 0 ir +11,5 komponentų, kurios neturi anomalinių Zeemano komponentų, yra praleidžiama. Užpakaly nikolio, kuris π — šviesą absorbuoja ir vien tik σ — šviesą praleidžia, gaunama vien tik 0 ir +11,5 komponentų σ — šviesa. Šiaip Mrozowskio metodu filtruotą σ — šviesą galima dabar tirti, kaip lauko H_{II} funkciją.

Tyrimų rezultatus vaizduoja 8 lent. ir 13 fig.

Tyrimų rezultatų vertinimas.

1. *Magnetiško hiperfeinstruktūros σ — komponentų suskilimo schema.*

14. fig. atvaizduoti MacNairo emisijoje atliktųjų σ komponentų tyrimų rezultatai laukuose nuo nulio iki 7000 gausų. Ištisinės linijos atitinka stebėtuosius rezultatus, brūkšnių linijos vaizduoja spėjamąją komponentų eigą tose srityse, kuriose jų negalima buvo stebėti.



14 fig.

Hiperfeinstruktūros σ — komponentų suskilimo schema, sudaryta iš MacNairo tyrimų duomenų.

Iš schemos seka, jog visos hiperfeinstruktūros komponentos turi normalines σ — komponentas, kurių suskilimo dydis sudaro $^3/_2$ Lorentzo vienetų. Be normalinių, esama kai kurių ir anomalinių Zeemano komponentų. Ekstrapoliuodamas jų

kryptį į nulio lauką ir susaistydamas jas su normalinėmis komponentomis, MacNairas išskaičiavo anomalinių σ— komponentų dydžius. —25,4 linijos σ — komponentai jis gavo 0,56 suskilimo dydį, —10,4 komponentai jis lygus 0,48; +21,5 linijos trumpesnių bangų σ — komponentos jis sudaro 0,78 ir ilgesnių bangų —1,08.

Mrozowskio tyrimuose gyvojo sidabro lanko šviesa ėjo pro 8 cm ilgio absorbcijos indą, besirandantį keičiamam magnetiniam lauke, ir paskum pro nikolį, kurio elektriškas vektorius statmeniškas su lauko linijom. Stebėjimo kryptis taip pat statmeniška su tom linijom. Hilgerio monochromatoriuje išfiltruota 2537 Hg— linijos σ — šviesa buvo analizuojama su sukryžiuotų Lummer - Gehrckės plokštelių pagalba. Pasigavęs šio metodo, Mrozowskis pasekė, kaip pranyksta ir vėl pasirodo paskirų hiperfeinstruktūros komponentų šviesa, keičiant laukus nuo 0 iki 8000 gausų, ir bent jau kiekybiškai pažymėjo tų komponentų intensingumo eigą. Savo stebėjimus, bendrai imant, patenkinamai interpretavo, išeidamas iš MacNairo patiektos magnetiško suskilimo schemos (14 fig.). Taip pat juos suderino su Scheino [10]) absorbcijos kreivėm (jo darbo 9 fig.).

Sakytųjų tyrimų vienok nepakako, kad iš jų sudarius vieningą magnetiško suskilimo schemą, kuri sutiktų su tuo laiku esamais teorinių hiperfeinstruktūros bei jos Zeemano efekto tyrimų rezultatais. Didelį žingsnį priekin sudaro šia prasme Schuelerio ir jo bendradarbių [13]) atliktas kai kurių spektro linijų hiperfeinstruktūros analizas ir mūsų atveju Schuelerio ir Keystono [14]) patiektoji 2537 Hg— linijos ($^3P_1 — {}^1S_0$) hiperfeinstruktūros schema (8 fig.).

Pasirėmęs šia struktūros schema, Inglisas [15]) išskaičiavo magnetišką Hg_{199} dupleto ir Hg_{201} tripleto $^3P_1$ termos suskilimą ($^1S_0$ terma lieka nesuskaldyta). Sugretinęs savo skaičiavimus su mūsų atliktais, tuomet dar provizorinais π — šviesos absorbcijos tyrimais[1]), jis priėjo išvadą, kad B linija (Hg_{199}) c linijos (Hg_{201}) atžvilgiu per 20.10^{-3} cm^{-1} ($1{,}3 . 10^{-3}$ A) pasistūmusi ilgesniųjų bangų link.

Pirm nei eiti prie magnetiško visos hiperfeinstruktūros σ — komponentų suskilimo schemos sudarymo, pravartu ap-

tarti relatyvinę kai kurių hiperfeinstruktūros komponentų poziciją.

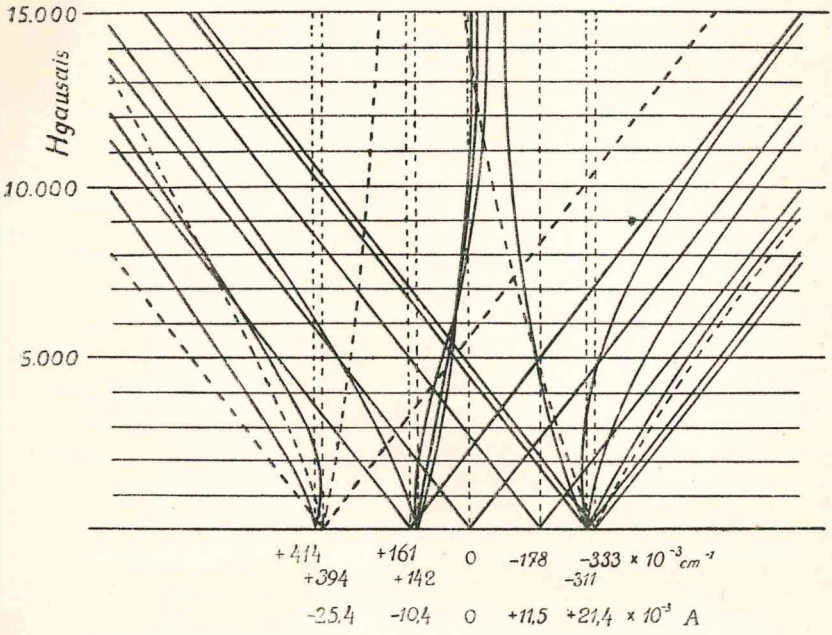
Einant Schuelerio ir Keystono schema (8 fig.), vidurinė Hg_{201} tripleto linija — b linija — yra pasistūmusi —10,4 komponentos atžvilgiu per 29.10^{-3} cm^{-1} ($1{,}9.10^{-3}$ A) ilgesniųjų bangų link. Mrozowskis[25]) atliko eilę tyrimų, kad perskyrus šias dvi komponentas. Interferometriškai jis analizavo rezonanso šviesos hiperfeinstruktūrą dviem atvejais: 1) sužadinant rezonansą su nefiltruota gyvojo sidabro lanko šviesa, ir 2) sužadinant rezonansą su filtruota —25,4 komponentos šviesa, esant be to dar rezonanso lempoje azoto atomų priemaišoms. Iš daugelio atliktų tyrimų jis surado, jog antrosios komponentos (pagal MacNairą —10,4) pozicija abejais tyrimų atvejais skiriasi per $1{,}6.10^{-3}$ A*). Mūsų pirmojoj daly aprašytais tyrimais, b linijos pozicija —25,4 komponentos atžvilgiu nustatyta, išeinant iš Landės intervalų taisyklės, taikomos Hg_{201} tripletui. Tuo būdu, b linija (Hg_{201}) ir Hg_{198} izotopo liniją galima laikyti perskirtomis.

Schuelerio ir Keystono duomenimis, atstumas tarp kraštutinių Hg_{201} tripleto bei Hg_{199} dupleto komponentų sudaro 725 ir 727.10^{-3} cm^{-1} (8 fig.). Apskaičiuojant atstumus tarp Hg_{201} tripleto komponentų tiksliai pagal Landės intervalų taisyklę, kaip kad tai savo skaičiavimams priėmė Inglisas, gaunasi šie skaičiai: atstumas tarp c ir b linijų sudaro 272 (vietoj Schuelerio ir Keystono patiekiamų 260) ir atstumas tarp b ir a 453 (vietoj 465) . 10^{-3} cm^{-1}. Atidedant šias tikslias dupleto ir tripleto komponentų atstumų vertes ir priimant dėmesin pataisytas pozicijas B ir c linijų, o taip pat ir A bei a linijų, gauname 15 fig. atvaizduotą hiperfeinstruktūros linijų išdėstymo ir magnetiško kompo-

---

*) Pirmuoju rezonanso sužadinimo atveju (vartojant nefiltruotą gyvojo sidabro lanko šviesą) antrąją hiperfeinstruktūros komponentą (—10,4) sudaro b linija ir Hg_{198} izotopo linija. Antruoju atveju, be šviesos —25,4 komponentos, kurią sudaro Hg_{199} dupleto B linija ir Hg_{201} tripleto c linija, susiduriant Hg— atomams su N— atomais, rezonanso lempoje gali būti sužadintos ir kitos sakyto tripleto bei dupleto linijos, vadinasi, ir b linija. Tuo būdu, matuojant antrosios hiperfeinstruktūros komponentos („—10,4“) pozicijų skirtumą abejais tyrimo atvejais, surandamos b linijos ir b linijos bei Hg_{198} izotopo linijos intensingumo centro pozicijų skirtumas.

nentų suskilimo schemą. Joje prileista, kad A linija (Hg_{199}) sutampa su Hg_{204} izotopo linija. Porinių izotopų linijų pozicijos Hg_{204} izotopo linijos atžvilgiu paliktos kaip buvę. Tuo būdu, kraštutinių hiperfeinstruktūros komponentų sudedamosios linijos perskirtos per $20 . 10^{-3}$ (trumpųjų bangų) ir 22.10^{-3} (ilgųjų bangų) .cm^{-1}, arba vidutiniškai per $1{,}3.10^{-3}$ A; b linija Hg_{198} izotopo linijos atžvilgiu pasistumia per 19.10^{-3} cm^{-1}, arba $1{,}3.10^{-3}$ A ilgesniųjų bangų link (šis atstumas Schuelerio ir Keystono duomenimis sudaro



15 fig.

Teorinė hiperfeinstruktūros σ — komponentų suskilimo schema.

29.10^{-3} cm^{-1}, arba $1{,}9.10^{-3}$ A; Mrozowskio duomenimis $1{,}6.10^{-3}$ A); atstumas tarp kraštutinių komponentų intensingumo centrų sudaro 723.10^{-3} cm^{-1}, arba $46{,}5.10^{-3}$ A. Sakytos pataisos visai neprieštarauja 8 fig. struktūros schemai, nes pagal Schuelerį ir Keystoną relatyvi Hg_{199} ir Hg_{201} izotopų komponentų pozicija gali būti pakeista iki 30.10^{-3} cm^{-1} arba $1{,}9.10^{-3}$ A. Ištisinės linijos atitinka porinių izotopų, taip pat ir Hg_{201} tripleto linijas, o brūkšnių — Hg_{199} dupleto linijas.

Lyginant magnetiško suskilimo schemas π — komponentoms (9 fig.) ir σ — komponentoms (15 fig.), krinta į akis tai, jog anomalinių komponentų suskilimas abejais atvejais yra tas pats. Tai pareina vien nuo to, kad žemutinė 2537 Hg — linijos terma ($^1S_0$) magnetiškam lauke nesuskyla. Savaime suprantama, kad tai dar nereiškia, jog ir atitinkamų π bei σ — komponentų intensingumas būtų tas pats.

Dabar mūsų gautuosius eksperimentinius rezultatus nagrinėsime, išeidami iš šios magnetiško hiperfeinstruktūros suskilimo schemos.

Sulyginkime su šia schema MacNairo patiekiamus duomenis (14 fig.):

Visos normalinės π — komponentos eksperimentiškai stebėtos. Iš 14 anomalinių komponentų, atitinkančių neporinius izotopus (Hg_{199} ir Hg_{201}), MacNairas pastebėjo tik keturias. Trumpųjų bangų —25,4 komponenta (14 fig.) atitinka, reik manyt, B linijos σ — komponentą. Tris beveik sutampančias b linijos σ — komponentas MacNairas palaiko per vieną ir priskiria jas hiperfeinstruktūros —10,4 komponentai. +21,5 linijos trumpųjų bangų σ — komponenta (14 fig.) greičiausia indentiška su atitinkama A linijos (Hg_{199}) σ — komponenta. Tos pat linijos ilgųjų bangų σ — komponentą sudaro dvi beveik sutampančios A ir a linijų σ — komponentos.

2. —*25,4 komponentos* σ — *šviesa* (10 ir 11 fig.).

Esant $H_{II} = 0$ (1 fig.), visą filtruotą hiperfeinstruktūros —25,4 komponentos σ— šviesą absorbuoja indo A_{II} gyvojo sidabro atomai. Pro šį indą tepraeina hiperfeinstruktūros pagrindo šviesa. Ši pastaroji ir nusako kreivių pradžios intensingumą.

Sudarius lauką H_{II}, suskyla absorbuojamos hiperfeinstruktūros σ — komponentos (15 fig.) ir absorbuoja tą pagrindo šviesos dalį, kurios dažnumai atitinka Zeemano komponentų dažnumus. Esant nepakankamai dideliems laukams H_{II}, absorbcijos inde A_{II} vis dar esti pakankamai gyvojo sidabro atomų, kad absorbavus visą —25,4 komponentos σ — šviesą. Todėl tai sumažėja pasiekusios fotocelę šviesos kiekis, ir intensingumo kreivės eina kiek žemyn. Dar didinant

lauką H_{II}, absorbuojamų Zeemano komponentų dažnumas tiek pakitėja emisijos —25,4 linijos dažnumo atžvilgiu, kad pro absorbcijos indą A pradeda jau praeiti —25,4 linijos σ — šviesa. Nuo šiol didėja praleistos pro A^1 šviesos intensingumas, ir kreivės kyla aukštyn.

10 fig. kreivės kilamoji dalis rodo, kad ji, bendrai imant, atitinka magnetiškąjį —25,4 komponentos suskilimą (15 fig.). Jei šią komponentą sudarančios B ir c linijos nebūtų viena nuo kitos atskirtos, bet sutaptų (kaip tai prileidžia Schueleris ir Keystonas), tai c linijos ilgesniųjų bangų σ — komponenta 2000 gausų lauke eitų per emisijos —25,4 liniją. Šioje vietoje mūsų tyrime, vadinasi, įvyktų pastebima absorbcija. Bet pradedant 600 gausų, intensingumo kreivė (10 fig.), galima sakyt, tolydžio kyla aukštyn ir 2000 gausų lauke jau beveik pasiekia pirmąjį maksimumą. Galima daryti išvadą, kad šis tyrimas patvirtina ankstyvesniais mūsų tyrimais pasirėmus Ingliso padarytą sprendimą, jog B linija (Hg_{199}) ir c linija (Hg_{201}) ne sutampa, bet yra perskirtos. Lygindami šią kreivę su analogiška kreive π— šviesos atveju (5 fig.), matome, jog pastaroji pradeda kilti, esant didesniems laukams (apie 1000 gausų). Tai galima išaiškinti tuo, kad teoriškai *) intensingumas tų absorbuojamų B ir c linijų σ — komponentų, kurios mažuose laukuose eina arti —25,4 linijos, yra mažesnis, nei kad analogiškų π — komponentų (9 fig.).

Pirmojo minimumo poziciją (H_{II} =3230 gausų) nustato absorbuojamoji normalinė Zeemano Hg_{198} komponenta (15 fig.). Prileisdami, jog normalinis magnetiškas suskilimas sudaro $^3/_2$ Lorentzo vienetų, išskaičiuojame, kad atstumas tarp hiperfeinstruktūros Hg_{189} komponentos ir —25,4 komponentos intensingumo centro lygus $14{,}5 \cdot 10^{-3}$ A.

Antrąjį minimumą (H_{II} = 5700 gausų) nusako trumpesniųjų bangų normalinė Hg_{200} linijos σ — komponenta ir anomalinė b linijos σ — komponenta, tiksliau kalbant, tųjų absorbcijos komponentų intesingumo centras 5700 gausų lauke. Kadangi Hg_{200} linijos σ — komponentos intensingumas mažuose laukuose yra keletą kartų didesnis, nei b linijos trum-

*) Pasiremiama ponios K. Darwin [23]) sudaryta tripleto $^3P_2$—$^3S_1$ suskilimo schema.

pųjų bangų σ — komponentos intensingumas, tai abiejų komponentų intensingumo centras 5700 gausų lauke yra arti Hg_{200} linijos σ — komponentos. Jei antrąjį minimumą sudarytų vien tik normalinė Hg_{200} linijos trumpesniųjų bangų σ — komponenta, tai atstumas tarp hiperfeinstruktūros Hg_{200} komponentos ir hiperfeinstruktūros —25,4 komponentos intensingumo centro būtų lygus $25{,}65 \cdot 10^{-3}$ A. Jei šis minimumas pareitų vien tik nuo anomalinės b linijos σ — komponentos, tai, kaip tai seka iš 15 fig., jis ištiktų didesniame lauke, nei 5700 gausų. Iš tikrųjų, mūsų ankstyvesni tyrimai tai patvirtina (5 ir 9 fig.): b linijos trumpesniųjų bangų π — komponenta eina per emisijos hiperfeinstruktūros —25,4 komponentą 5850 gausų lauke. Pastaroji π — komponenta absorbuoja ne visą —25,4 komponentos π — šviesą, bet tik jos dalį (30% maksimum intensingumo). Tai tik rodo, kad b linijos π — komponentos intensingumas yra žymiai mažesnis, negu b linijos ir Hg_{200} linijos σ — komponentų intensingumas tame pačiame lauke. Antrasis minimumas platesnis, nei pirmasis. Tai yra dėl to, kad antrojo minimumo atveju emisijos —25,4 liniją kerta ne vien absorbuojamoji Zeemano komponenta (kaip tai yra pirmojo minimumo atveju), bet dvi ne visai sutampančios komponentos.

71 mm ilgio absorbcijos indo kreivė (11 fig.) analogiška 41 mm ilgio kreivei (10 fig.). Minimumų ir maksimumų pozicijos tos pačios. Bendrai, ji turi tik stipresnės absorbcijos žymių. Pradžios kilimas prasideda tik laukuose per 1500 gausų. Pirmojo maksimumo intensingumas sudaro 45% (vietoj 56% absorbcijos indui A_{II} 41 mm ilgio) maksimum intensingumo, kuris ištinka 4450 gausų (antrojo maksimumo) lauke. Trečiojo maksimumo intensingumas lyg ir kiek mažesnis, nei pirmojo. Pradedant 7000 gausų, vyksta absorbcija, kurią sudaro absorbuojamoji normalinė stipriojo Hg_{202} izotopo Zeemano komponenta.

Pirmojoj daly esame paabejoję, ar pastoviam 3550 gausų lauke besirandąs absorbcijos indas A_I vien tik —25,4 komponentos π — šviesą tepraleidžia. Galimas daiktas, sakėme, kad mūsų tyrimų sąlygomis normalinė Hg_{198} izotopo π — komponentą absorbuoja ne visą emisijos b linijos π — šviesą, bet dalį jos praleidžia (9 fig.). Pastarieji σ — šviesos tyrimai

įgalina patikrinti šį spėjimą. Jei iš tikrųjų į absorbcijos indą A_I patektų, be —25,4 linijos σ — šviesos, dar b linijos σ — šviesa, tai, kaip tai seka iš magnetiško σ — suskilimo schemos (15 fig.), šią b linijos σ — šviesą 2.000, 3.500, 5.000 ir 7.000 gausų laukuose H_{II} turėtų absorbuoti atitinkamos Zeemano absorbcijos komponentos, vadinasi, intensingumo kreivės (10 ir 11 fig.) turėtų rodyti šiuose laukuose didesnių ar mažesnių absorbcijos žymių. Vienok to nėra. Tiesa, įtartinu atrodo kiek mažesnis trečiojo maksimumo (H_{II} =7.000 gausų) intensingumas ilgesniam absorbcijos indui: jis turėtų būti toks pat, kaip ir antrojo maksimumo. Vis dėlto šio vieno mažo neatitikimo nepakanka, kad, juo pasirėmus, būtų galima daryti kurių griežtų išvadų. Suėmus visą krūvon, galima tvirtinti, kad kaip ankstyvesniuose, taip ir dabartiniuose tyrimuose turima reikalo vien tik su filtruota hiperfeinstruktūros —25,4 komponentos šviesa.

3. *O ir +11,5 komponentų σ — šviesa* (13 fig.)

Rezonanso šviesa eina pro absorbcijos indą A_I, padėtą į pastovų 1150 gausų lauką H_I, ir pro nikolį, nustatytą taip, kad jis tepraleidžia vien σ — šviesą. Mrozowskio tvirtinimu, šiuo atveju išfiltruojama σ — šviesa 0 ir +11,5 komponentų, atitinkančių stipriuosius Hg_{200} ir Hg_{202} izotopus. Iš tiesų, iš 15 fig. seka, kad mūsų tyrimo sąlygomis visą kitų komponentų σ — šviesą sakytam 1150 gausų lauke absorbuoja atitinkamos anomalinės Zeemano komponentos. Tuo būdu, 13 fig. kreivė vaizduoja tų dviejų filtruotų komponentų intensingumą, kaip funkcija lauko H_{II}, kurio linijos lygiagretiškos su lauko H_I linijomis.

Pradžios intensingumą (H_{II} =0) ir kreivės pradžios įsilenkimą tenka aiškinti lygiai taip, kaip ir 10 bei 11 fig. kreivių atveju. Kadangi normalinių Zeeemano 0 ir +11,5 komponentų suskilimo dydis yra didelis palyginti su anomalinėmis, tai intensingumo kreivė pradeda kilti jau 300 gausų lauke H_{II} ir 1100 gausų lauke pasiekia pirmąjį didįjį minimumą. Platų pirmąjį minimumą, kurio giliausias taškas atitinka maždaug 2500 gausų lauką, nusako susikryžiuojančios normalinės Zeemano komponentos Hg_{198} ir Hg_{202} izotopų iš vienos pusės ir Hg_{200},

Hg_{204} bei Hg_{201} izotopo a linijos iš antros. Antrojo maksimumo ($H_{II} = 3580$ gausų) intensingumas yra mažesnis, nei pirmojo, nes šiuo atveju stipriausio Hg_{202} izotopo šviesą iš dalies absorbuoja A (Hg_{199}) ir a (Hg_{201}) linijų trumpųjų bangų anomalinės Zeemano komponentos. 4800 — 4900 gausų lauke normalinės Hg_{204} ir Hg_{201} (c) izotopų σ — komponentos eina per emisijos 0 (Hg_{200}) liniją ir anomalinės Hg_{199} (A) bei Hg_{201} (a) izotopų σ — komponentos per emisijos +11,5 liniją (Hg_{202}). Tai nusako antrąjį intensingumo kreivės minimumą. Paskum augant laukams, kreivė vėl kyla aukštyn.

Iš kreivės eigos laukuose per 5000 gausų galima būtų spręsti apie trijų beveik sutampančių b linijos (Hg_{201}) Zeemano komponentų poziciją Hg_{200} hiperfeinstruktūros komponentos atžvilgiu, taip pat ir anomalinių A bei a linijų Zeemano komponentų poziciją Hg_{202} komponentos pozicijos atžvilgiu; o iš to jau būtų galima spręsti apie pačių linijų b ir A bei c pozicijas Hg_{200} ir Hg_{202} pozicijų atžvilgiu. Vienok tam trūksta dar tikslių tyrimo duomenų ir ypač didesniuose laukuose; taip pat reikalinga žinoti ir tyrimo sąlygas atitinkantys sakytų Zeemano komponentų intensingumai.

4. *Nefiltruota hiperfeinstruktūros* σ *— šviesa* (12 fig.).

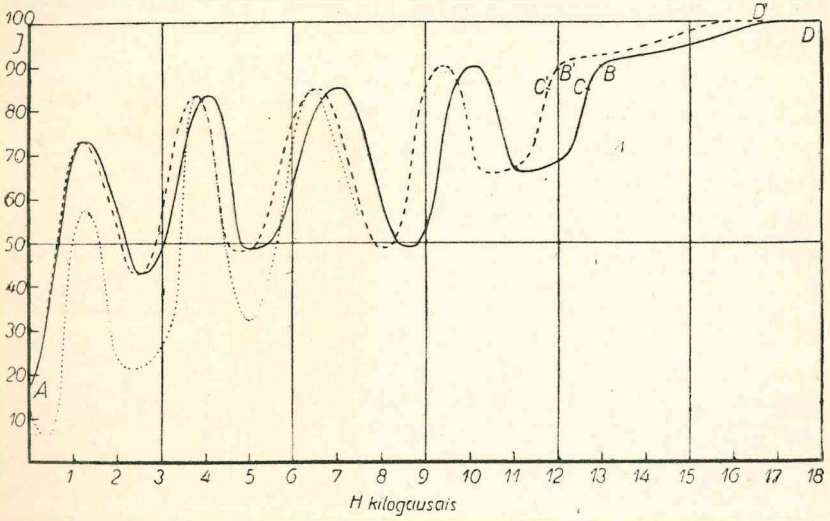
Scheinas[10]) leido gyvojo sidabro rezonanso 2537 linijos šviesą išilgai lauko linijų pro pragręžtus Weisso elektromagneto polius. Spindulių kelyje, tarp polių buvo padėtas absorbcijos indas. Praėjusios pro jį rezonanso šviesos intensingumas buvo matuojamas su fotocelės ir stiprintuvo pagalba, kaip magnetinio lauko stiprumo funkcija. Ištisinė 16 fig. kreivė vaizduoja Scheino tyrimų rezultatus: kreivė AB atitinka laukus nuo 0 iki 13.000 gausų, kuriuose vartotas 11 mm ilgio absorbcijos indas (Scheino 9 fig.); kreivė CD — laukus nuo 12.600 iki 18.000 gausų ir 4,2 mm ilgio absorbcijos indą (Scheino 10 fig.).

Mūsų tyrimo schema, su kurios pagalba gauta 12 fig. kreivė, esmėje yra ta pati, kaip ir Scheino. Abejais atvejais fotocelę pasiekia praleistoji pro absorbcijos indą nefiltruota hiperfeinstruktūros σ — šviesa: Scheinas stebi

išilgai magnetinio lauko linijų, taip kad fotocelę savaime veikia vien tik σ — šviesa; mūsų tyrimo atveju (1 fig.: H_1 iš jungtas, A_1 išsuktas iš spindulių kelio), π — šviesą absorbuoja nikolis, taip kad fotocelę tepasiekia σ — šviesa.

Taškų linija (16 fig.) vaizduoja mūsų tyrimo rezultatus 41 mm ilgio absorbcijos indui (žiūr. 12 fig.). Kad būtų galima abi kreivės lyginti, trečiojo maksimumo intensingumas prilygintas 85, t. y. atitinkamo Scheino kreivės taško vertei.

Akį veria tai, kad mūsų kreivės maksimumai bei minimumai Scheino kreivės maksimumų bei minimumų atžvilgiu



16 fig.

Nefiltruotos hiperfeinstruktūros σ — šviesos intensingumo kreivės: ištisinė kreivė (ACBD) — Scheino kreivė, brūkšnių kreivė (AC'B'D') — pataisyta Scheino kreivė ir taškų kreivė — redukuota 12 figūros kreivė.

yra pasistūmę mažesniųjų magnetinių laukų link. Augant laukams, auga ir pasistūmimo dydis. Šis pasistūmimas trečiajam maksimumui, kuris pagal Scheiną atitinka 7000 gausų lauką, sudaro 500 gausų arba, vidutiniškai imant, 7%. Tikrinant ampermetrą (Siemens ir Halskės firmos Westono aparatas), su kurio pagalba buvo matuojama magnetinamoji elektromagnetų srovė ir nustatomas indukcijos sriautas štandartinėj špulėj (magnetinio lauko stiprumui matuoti), rasta, jog didžiausia jo parodymų paklaida yra ne

didesnė kaip 1%. Tuo būdu, mūsų vartoto aparato netikslumas negali išaiškinti Scheino ir mūsų kreivės nesutapimo. Jo priežastys greičiausia glūdi Scheino vartotame elektromagnete pragręžtais poliais. Galimas daiktas, kad magnetinio lauko stiprumas tarp pragręžtų antgalių buvo nehomogeniškas: galėjo atsitikti taip, kad matavimo metu lauko stiprumai absorbcijos indo vietoje nuolat buvo mažesni, negu standartinės špulelės vietoje. Įsidėmėtina, kad sakyti maksimumų bei minimumų nesutapimai yra kiek mažesni tuo atveju, jei mūsų kreivę lyginti su Scheino[10]) 8 fig. kreive, kuri gauta, naudojant vieną tik pragręžtą elektromagneto polių.

Sudauginę Scheino[10]) 5 ir 6 lentelėj patiektas lauko stiprumų vertes su 0,93, gauname pataisytą Scheino kreivę (16 fig. brūkšnių linija). Jos maksimumai bei minimumai, bendrai, atitinka mūsų duomenis. Be to, ji, kaip vėliau pamatysime, sutinka su hiperfeinstruktūros magnetiško suskilimo schema (15 pieš.). Ateity eksperimentinius duomenis derinsime tik su mūsų (taškų) kreive ir su pataisyta (brūkšnių) Scheino kreive.

Pradžios intensingumas (H=o), kurį, mūsų manymu, nusako praleistoji pro absorbcijos indą hiperfeinstruktūros pagrindo šviesa, sudaro Scheino tyrimams 17% ir mūsų tyrimams 10% maksimum intensingumo, atitinkančio 16.000 gausų lauką. Scheino vartotą trumpą absorbcijos indą (11 mm ilgio) atitinka relatyviškai siauros absorbuojamos Zeemano komponentos. Todėl dalis hiperfeinstruktūros komponentų šviesos jau visai mažuose laukuose praeina pro absorbcijos indą, ir intensingumo kreivė kyla tuojau pat, nė kiek nenusileisdama žemyn. Dėl tos pat priežasties mūsų kreivė iš viso guli žemiau Scheino kreivės.

Mūsų tyrimuose pro absorbcijos indą pradeda praeiti hiperfeinstruktūros komponentų σ — šviesa tik 400 gausų lauke. Augant laukams nuo 0 iki 400 gausų, hiperfeinstruktūros pagrindo šviesa vis daugiau ir daugiau absorbuojama relatyviškai plačių Zeemano komponentų (absorbcijos indas 41 mm ilgio), taip kad 400 gausų lauke intensingumas sudaro 60% pradžios intensingumo. Analogiškų π — šviesos tyrimų atveju (5 fig.) didžiausias kreivės įlenkimas yra 700 gausų

lauke; jį atitinkąs intensingumas sudaro 75% pradžios intensingumo. Šie absorbcijos skirtumai, atrodo, tik patvirtina mūsų padarytą prileidimą dėl prigimties tos šviesos, kuri sakytuose tyrimuose nusako kreivių pradžios intensingumą ir jų pradžios įsilenkimą, ir būtent štai kuria prasme:

Mūsų prileidimu, hiperfeinstruktūros pagrindą sudaro ta išbarstytoji šviesa, kurios dažnumai telpa hiperfeinstruktūros dažnumų intervale. Šios šviesos absorbcijos dydis mūsų tyrimų sąlygose pareina: nuo skaičiaus tų absorbuojamų Zeemano komponentų, kurių dažnumai atitinka pagrindo šviesos dažnumus; nuo pačių absorbuojamų linijų pločio, kurį nusako absorbuojamojo sluoksnio (absorbcijos indo) ilgis; pagaliau, nuo magnetiškų Zeemano komponentų suskilimo dydžių, nes, pav., Zeemano komponentos nedideliais suskilimo dydžiais gali mažuose laukuose iš dalies viena su kita susilieti ir, tuo būdu, mažinti absorbuojamos pagrindo šviesos kiekį. Iš magnetiško suskilimo schemų (9 ir 15 fig.) matyti, jog visų π — komponentų suskilimo dydžiai mažuose laukuose mažesni, kaip $^3/_2$ (Lorentzo vienetų) ir kad pačių π — komponentų skaičius mažesnis, negu σ — komponentų. Todėl, esant tom pačiom tyrimo sąlygom, σ — komponentos turi daugiau absorbuoti pagrindo šviesos, nei π — komponentos, intensingumo kreivės pradžios įsilenkimas σ — šviesai turi būti staigesnis ir gilesnis, nei π — šviesai, ką ir liudija 5 ir 12 fig. Tas faktas, kad π — šviesos atveju (5 fig.) kreivė pradeda kilti 700 gausų lauke ir σ — šviesos atveju (12 fig.) 400 gausų lauke, galima paaiškinti, viena, nevienoda magnetiško suskilimo schema abiejų rūšių Zeemano komponentoms ir, antra, skirtingais absorbuojamų π ir σ — komponentų intensingumais.

Pabandykime dabar interpretuoti 16 fig. intensingumo kreives (taškų ir brūkšnių kreives), išeinant iš magnetiško σ — suskilimo schemos (15 fig.).

Pirmojo maksimumo (H=1280 gausų) intensingumą pirma eile nusako stipriųjų izotopų 0 ir +11,5 komponentos. Šioje vietoje (H=1280 gausų) abiejų komponentų intensingumas (13 fig.) yra kiek šone nuo savojo maksimumo (H= =1100 gausų) ir sudaro 93% stebėtojo maksimum intensingumo. Prileidžiame, kad 1100 gausų lauke praleidžiama visa 0 ir +11,5 komponentų σ — šviesa, ir kad 1280 gausų lauke

hiperfeinstruktūros pagrindo intensingumas yra toks pat, kaip ir kreivės pradžioje įsilenkimo lauke (H=400 gausų). Tuomet iš 13 fig. seka, kad 1280 gausų lauke abiejų vidaus komponentų praleistosios šviesos intensingumas sudaro 92% maksimum intensingumo (skaičiuojant atimtas hiperfeinstruktūros pagrindo šviesos intensingumas); einant hiperfeinstruktūros schema (8 fig.), tas lygu 49% viso hiperfeinstruktūros intensingumo*). Tam pačiam 1280 gausų lauke praeina dalis —25,4 komponentos šviesos (10 fig.), kuri sudaro 20% maksimum intensingumo (H=4450 gausų), arba 2,6% viso hiperfeinstruktūros intensingumo. Mrozowskio[11]) tyrimai (jo I darbo 3 fig.) rodo, kad praleistos likusių dviejų komponentų (—10,4 ir +21,5) σ — šviesos intensingumas 1280 gausų lauke vidutiniškai 3 kartus didesnis nei —25,4 komponentos, kas sudarytų apie 7,5% viso hiperfeinstruktūros intensingumo. Tuo būdu, gauname, kad pro 41 mm ilgio absorbcijos indą, padėtą į 1280 gausų lauką, praeina, apskritai imant, 59% (49+ +2,6+7,5) visų hiperfeinstruktūros komponentų šviesos intensingumo.

Pagal Scheiną 16.000 gausų lauke praeina visa gyvojo sidabro 2537 linijos šviesa (žiūr. 16 fig. brūkšnių liniją). Prileidžiant, kad mūsų kreivė (16 fig. kreivė) laukuose per 16.000 gausų pasiektų tokį pat maksimumą, kaip ir Scheino kreivė, ir kad hiperfeinstruktūros pagrindo šviesa tuose laukuose būtų tokio pat intensingumo, kaip ir 400 gausų lauke (5% maksimum intensingumo), — gausime, kad mūsų kreivės (16 fig. taškų kreivės) pirmojo maksimumo intensingumas sudaro 57% viso linijos intensingumo.

Panašiai skaičiuojant, gauname, jog antrąjį maksimumą (H=3850 gausų) atitinka 82,4% viso linijos intensingumo. Šiame 3850 gausų lauke praleidžiama 86% 0 ir +11,5 komponentų intensingumo (13 fig.) ir 63% —25,4 komponentos intensingumo, kas sudaro 45,6% ir 7,3%, vadinasi, 52,9% viso linijos intensingumo. Likusieji 29,5% (82,4—52,9), reik manyti, tenka —10,4 ir +21,5 komponentoms.

Pirmąjį minimumą (H=2250 gausų) atitinka 17% viso intensingumo. 0 ir +11,5 komponentoms tenka 2,3% ir —25,4

*) Visais atvejais prileidžiama, kad komponentų intensingumai proporcingi jas sudarančių izotopų koncentracijoms.

komponentai — 6% viso linijos intensingumo. Likusieji 9% tektų priskirti —10,4 ir +21,5 komponentoms.

Šiuo keliu einant, galima būtų sumesti ir kitų charakteringų 16 fig. kreivės taškų intensingumą ir, tuo būdu, iš dalies tikrinti Schuelerio ir Keystono patiektą linijos struktūros schemą. Vienok šiuo metu tas kelias dar negali duoti patenkinamų rezultatų ir, būtent, štai kuriais sumetimais:

1. Turimomis priemonėmis pavyko atlikti tyrimus vien tik su filtruota —25,4 komponentos šviesa ir dviejų komponentų 0 bei +11,5. Apie kitų komponentų intensingumo eigą tenka spręsti tik iš Mrozowskio tyrimų, kurie yra grynai kokybiško pobūdžio.

2. Nefiltruotos hiperfeinstruktūros ir —25,4 komponentos tyrimai (12 ir 10 fig.) atlikti, esant 27°C kambario temperatūrai, tuo tarpu kai abiejų komponentų 0 ir +11,5 tyrimai (13 fig.) atitinka 20°C temperatūrą. Vadinasi, intensingumo kreivės atitinka skirtingus gyvojo sidabro garų slėgimus (0,0023 mm ir 0,0013 mm Hg) absorbcijos induose, kas sudaro skirtingas sąlygas hiperfeinstruktūros šviesos absorbcijai.

3. Pagal Scheiną laukuose per 16.000 gausų (pataisyta Scheino kreivė) visos absorbuojamos Zeemano komponentos išeina iš hiperfeinstruktūros ribų ir, tuo būdu, nė kiek nebeabsorbuoja hiperfeinstruktūros komponentų šviesos. Vienok tai prieštarauja magnetiško suskilimo schemai (15 fig.): ir didesniuose kaip 16.000 gausų laukuose b linijos Zeemano komponentos gali dar kiek absorbuoti 0 (Hg_{200}) komponentos šviesą. Tuo būdu, tiksliai kalbant, negalima teigti, kad tuose laukuose visa hiperfeinstruktūros šviesa praleidžiama.

Nežiūrint šių sumetimų, vis dėlto tenka padaryti išvadą, kad nefiltruotos hiperfeinstruktūros šviesos intensingumo eiga, bendrai imant, sutinka su linijos struktūros ir jos magnetiško suskilimo schemomis (8 ir 15 fig.).

Nepataisytos Scheino kreivės (ištisinė 16 fig. linija) maksimumų ir minimumų pozicijos prieštarauja magnetiško suskilimo schemai (15 fig.). Jau trečiasis ir ketvirtasis maksimumai, kurie pagal Scheiną yra 7.000 ir 10.200 gausų laukuose, nesudera su ta schema. Gi pastarasis 11.000 gausų lauke ištinkąs minimumas visiškai nesuderinamas su schema. Pataisytai kreivei (16 fig. brūkšnių linija) šis minimumas iš-

tinka 10.500 gausų lauke. Kaip tik šiame lauke kraštutinių hiperfeinstruktūros komponentų normalinės Zeemano komponentos išeina iš hiperfeinstruktūros ribų, absorbuodamos kraštutinių emisijos komponentų šviesą (15 fig.). Tuo būdu, šiaip pataisyti eksperimentiniai duomenys visiškai sutampa su teoriniais. Kitų minimumų ir maksimumų pozicijos taip pat atitinka magnetiško suskilimo schemą.

5. *Nefiltruota hiperfeinstruktūros σ — šviesa laukuose nuo 10.000 iki 16.500 gausų.*

Prileidžiant, kad normalinio magnetiško suskilimo dydis sudaro $^3/_2$ Lorentzo vienetų, gauname, jog, keičiant magnetinį lauką vienu gausu, 2537 A Hg — linijos normalinės σ — komponentos (kaip emisijos, taip ir absorbcijos) bangos ilgis pasikeičia $4{,}5 \cdot 10^{-6}$ A *). Kalbamos hiperfeinstruktūros platumui (15 fig.) išeina, jog beveik 10.500 gausų lauke kraštutinių hiperfeinstruktūros komponentų σ — komponentos kaip tik pasistumia per visos hiperfeinstruktūros bangų ilgio plotį. Pastarasis pataisytos Scheino kreivės (16 fig.) minimumas, kaip matėme, rodo eksperimentinių ir teorinių duomenų sutapimą. Palyginti didelis šio minimumo plotis, galima sakyti, liudija, kad kraštutinės hiperfeinstruktūros komponentos sudėtos iš kelių ne visai sutampančių linijų.

Jau matėme, kad Scheino kreivė 11 mm ilgio absorbcijos indui neturi mūsų kreivėms charakteringo pradžios įsilenkimo. Prileiskime, kad hiperfeinstruktūros pagrindo šviesa visiems laukams sudaro tą patį kiekį, kaip ir esant H=0, t. y. 17% stebėto maksimum intensingumo, ir kad 16.000 gausų lauke praeina visa hiperfeinstruktūros šviesa. Tuomet išeina, jog pastarąjį minimumą atitinkąs absorbcijos gylis sudaro 29% viso hiperfeinstruktūros intensingumo. Schuelerio ir Keystono duomenimis (8 fig.) kraštutines komponentas sudaraąs izotopų kiekis lygus 32,4% visų izotopų kiekio. Turint galvoj aukščiau pareikštus samprotavimus dėl panašaus skaičiavimo tikslumo, galima sakyti, jog šiuo atveju eksperimentiniai duomenys, bendrai, neprieštarauja teoriniams.

*) Žiūr. 126 pusl. išnaša.

Pradedant 11.00 gausų, Scheino kreivė staiga kyla aukštyn. 12.000 gausų lauke baigiasi staigus kilimas. Čia, vadinasi, absorbuojamos normalinės Zeemano komponentos išeina iš hiperfeinstruktūros ribų. Visų komponentų šviesa praeina pro absorbcijos indą, išskyrus 0 komponentos šviesą, kurią, matomai, iš dalies absorbuoja anomalinės b linijos Zeemano komponentos, jau 7.000 gausų lauke įeinančios į 0 komponentos šviesos sritį. Lėtas kreivės kilimas laukuose nuo 12.000 iki 16.000 gausų reiškia ne ką kita, kaip tik tą, kad sakytos anomalinės Zeemano komponentos pamažu išeina iš Hg_{200} emisijos linijos srities. Šis reiškinys pasidaro kiek sudėtingesnis tuo, kad, pradedant 12.000 gausų, anomalinė A linijos Zeemano komponenta artinasi prie emisijos 0 (Hg_{200}) linijos ir 14.000 gausų lauke eina per ją. Tuo būdu, Scheino intensingumo kreivė, priešingai paties Scheino*) išvedžiojimams, aiškiai rodo, jog laukuose nuo 12.000 ligi 16.000 gausų tarp Hg_{201} tripleto komponentų vyksta Paschen-Backo efektas.

Pasirėmęs dviem matavimo duomenim laukuose nuo 15.500 iki 16.700 gausų, Scheinas daro išvadą, kad šiuose laukuose visos absorbuojamos Zeemano komponentos yra išėjusios iš hiperfeinstruktūros emisijos ribų. Toks tvirtinimas prieštarauja magnetiško suskilimo schemai (15 fig.). Laukuose nuo 11.700 iki 16.700 gausų (16 fig. kreivė C' D') Scheinas vartojo, vietoj 11 mm, vos 4,2 mm ilgio absorbcijos indą, kurį atitinka, žinoma, siauresnės absorbuojamos Zeemano komponentos. Stipraus Hg_{200} izotopo linijos — 0 komponentos — intensingumas yra didelis, palyginti su absorbuojamų b ir A linijų Zeemano komponentų intensingumu. Turint tai galvoj, galimas daiktas, kad emisijos 0 komponentos intensingumo kitėjimas laukuose per 15.000 gausų Scheino tyrimo sąlygomis buvo per mažas, kad jį būtų buvę galima pastebėti.

6. *Atstumai tarp hiperfeinstruktūros komponentų.*

Peržvelkime, pagaliau, įvairių tyrinėtojų patiekiamus atstumus tarp hiperfeinstruktūros komponentų.

---

*)Tuo metu, kai pasirodė Scheino darbas (1928), dar nebuvo pakankamai duomenų linijų hiperfeinstruktūros ir jų magnetiško suskilimo schemoms sudaryti.

9 lentelėj surašyti įvairių spektroskopiškų tyrimų duomenys. Paskutiniame skirsny patalpinti hiperfeinstruktūros komponentų atstumai nuo vidurinės — nulinės — komponentos. Skaičiai teigiamais ženklais atitinka ilgesnių bangų ir neigiamais — trumpesnių bangų komponentas.

Nagaoka, Sugiura ir Mischima pirmieji suskaldė 2537 Hg — liniją į sudėtines komponentas. Bet jie vartojo gyvojo sidabro lanko šviesą stipriai reabsorbuotomis linijomis, per tai gavo iškraipytus interferencijos vaizdus, iš kurių buvo klaidingai nusprendę, būk ši Hg — linija esanti sudėta iš 6 komponentų. Šioj lentelėj patiekiami skaičiai paimti iš darbo Ruarko[27]), kuris juos gavo, lygindamas Nagaokos etc. duomenis su Woodo duomenimis. Woodas sukonstruavo lempą, kuri įgalina gauti itin ryškią, laisvą nuo kiek žymesnės reabsorbcijos linijos šviesą. Jis pirmutinis davė patikimus komponentų atstumų duomenis. Vėlesni patobulintais metodais atliktieji 2537 Hg — linijos hiperfeinstruktūros tyrimai, bendrai, grindžiami Woodo tyrimų rezultatais. Schueleris ir Keystonas analizavo gyvojo sidabro linijų hiperfeinstruktūrą su pagalba Perot-Fabry etalono, kuris turi pakankamai didelę aikštinamąją galią matomojoj spektro daly, tik iki 4000 A. Jų patiektieji Hg — linijos komponentų atstumai gauti, viena, iš tyrimų 4078 ir 4358 Hg — linijų, kurios su 2537 Hg — linija turi bendrą $6^3 P_1$ termą, ir, antra, iš Woodo duomenų. P-lės Schrammen, MacNairo ir Schuelerio bei Keystono matavimų duomenys skiriasi daugiausia per $0{,}4.10^{-3}$A, išskyrus trumpiausiųjų bangų komponentą, kuri p-lės Schrammen duomenimis MacNairo ir Schuelerio bei Keystono duomenų atžvilgiu pasistūmusi per 1.10^{-3} A ilgesniųjų bangų link. Pastarųjų tyrinėtojų duomenys skiriasi tik per $0{,}1.10^{-3}$A.

Ypatingos vertės turi MacNairo tyrimai. Iš daugelio atliktų matavimų jis sudarė komponentų atstumų vidurkius ir vidutinius paskirų matavimų svyravimus nuo vidurkių. Įsidėmėtina, kad daugiausia svyruoja ilgiausiųjų bangų komponentos pozicija. Svarbu ir tai, kad, vartojant π — šviesą, tos komponentos atstumas nuo vidurinės komponentos (nulio komponentos) sudaro 22,1 milį —A, tuo tarpu kai tas pats

9 lentelė.

	Autorius	Metai	Metodas	Atstumai tarp hiperfeinstruktūros komponentų (mili — A)				
1	Nagaoka, Sugiura, Mish'ma[26])	1923	Lummer—Gehrckės plokštelės	—24,4	— 9,8	0	+10,6	+21,7
2	Wood[5])	1925	„	—24	—10	0	11	+22
3	Schrammen[6])	1927	„	—24,3	—10,2	0	+11,1	+21,5
4	MacNair[7])	1928	Lummer—Gehrckės plokštelės ir Soleil—Babinet'o kompensatorius	—25,4±0,3	—10,4±0,2	0	+11,5±0,2	+21,5±0,6
5	Schueler, Keyston[14])	1931	Perot - Fabry'o etalonas	—25,4	—10,4	—,85 0	+11,5	+21,4
6	Murakawa[8])	1931	Gaubtas Rowlando gardelis	- 25,0	—10,0	0	+10,0	+21,0

atstumas, matuojamas vartojant σ — šviesą, lygus 21,0 milI —A. Šį nesutapimą MacNairas stengiasi paaiškinti tuo, kad kraštutinės komponentos interferencijos vaizde iš dalies susiliejančios su šalutinėmis kitos interferencijos eilės komponentomis ir todėl ne visai ryškiai pasireiškiančios fotometrijos kreivėse (MacNairo[7] darbo 4 fig.). Galimas daiktas, kad, be šio veiksnio, yra dar ir kitas, būtent toks veiksnys: kadangi kraštutinės komponentos sudėtos iš paskirų, ne visai sutampančių linijų (15 fig.), tai interferencijos vaizde maksimumai negali būti tokie ryškūs, kaip kad paprastųjų, porinius izotopus atitinkančių komponentų; daugiausia tai turi pasireikšti ilgiausiųjų bangų komponentoj, nes ji sudėta iš trijų beveik vienodo intensingumo linijų (8 fig.), ką kaip tik ir rodo MacNairo stebėjimai.

Mūsų tyrimais (10 fig.), atstumas tarp Hg_{198} komponentos ir B bei c linijų intensingumo centro sudaro $14{,}5.10^{-3}$A. Atstumas tarp Hg_{201} tripleto b linijos ir B bei c linijų intensingumo centro, išskaičiuotas pagal Landės intervalo taisyklę ir patvirtintas mūsų matavimais bei Inglis o skaičiavimais, lygus $16{,}4.10^{-3}$A. Iš čia gauname, kad b linija Hg_{198} linijos atžvilgiu pasistūmusi per $1{,}9.10^{-3}$A ilgesniųjų bangų link.

Šį atstumą galima dar išskaičiuoti, kombinuojant mūsų tyrimus su kitų autorių matavimais. MacNairo, Murakawos ir Schuelerio bei Keystono duomenimis, atstumas tarp trumpiausiųjų bangų komponentos ir kitos jai artimiausios sudaro $15{,}0.10^{-3}$A. Einant 15 fig., šis atstumas atitinka, žinoma, atstumą tarp B bei c linijų ir b bei Hg_{198} linijų intensingumo centrų. Turint galvoj mūsų surastą atstumą ($14{,}5.10^{-3}$A) Hg_{198} linijos nuo B ir c linijų intensingumo centro ir b linijos bei Hg_{198} linijos intensingumų santykį (8 fig.), gauname, kad b linija nutolusi nuo Hg_{198} linijos per $1{,}6.10^{-3}$A.

Tuo būdu, sakytam atstumui turime šiuos duomenis:

Schueleris ir Keystonas	$1{,}9.10^{-3}$A
Mrozowskis	1,6 „
Žvironas	1,9 „

Santrauka.

1. Kombinuojant Malinowskio — Scheino rezonanso kreivių metodą su Mrozowskio filtravimo būdu, sudarytas metodas tirti paskiroms gyvojo sidabro rezonanso 2537 linijos hiperfeinstruktūros σ — komponentoms.

2. Atlikti absorbcijos tyrimai ir sudarytos intensingumo kreivės laukuose iki 7.500 gausų: a) filtruotai —25,4 komponentos σ — šviesai, b) 0 ir +11,5 komponentų σ — šviesai ir c) nefiltruotai hiperfeinstruktūros σ — šviesai.

3. Prieita išvada, kad eksperimentiniai duomenys, bendrai imant, sutinka su Ingliso patiekta magnetiško anomalinių Zeemano komponentų suskilimo schema, kurios pagrindan padėta Schuelerio bei Keystono sudaryta 2537 Hg— linijos struktūros schema.

4. Iš mūsų pirmosios darbo dalies tyrimų Ingliso padarytoji išvada, kad B linija (Hg_{199}) c linijos (Hg_{201}) atžvilgiu pasistūmusi per $20.10^{-3}cm^{-1}$ (arba $1{,}3.10^{-3}A$) ilgesniųjų bangų link, — randa pateisinimą ir šiuose tyrimuose.

5. Prileidžiant, kad normalinių Zeemano komponentų magnetiškas suskilimo dydis sudaro $^3/_2$ Lorentzo vienetų, gaunama, jog atstumas tarp Hg_{198} komponentos ir B bei c linijų intensingumo centro lygus $14{,}5.10^{-3}A$.

6. Surandama, jog Hg_{201} tripleto b linija Hg_{198} komponentos atžvilgiu pasistūmusi per $1{,}9.10^{-3}A$ ilgesniųjų bangų link.

7. Normalinės Hg_{200} linijos Zeemano komponentos ir anomalinės b linijos (Hg_{201}) Zeemano komponentos intensingumo centras 5.700 gausų lauke eina per emisijos hiperfeinstruktūros —25,4 komponentą.

8. Bandyta kiekybiškai interpretuoti kai kurie charakteringi nefiltruotos hiperfeinstruktūros σ — šviesos kreivės taškai.

9. Iš pataisytos Scheino kreivės padaryta išvada, kad laukuose nuo 12.000 iki 16.000 gausų tarp Hg_{201} tripleto linijų vyksta Paschen-Backo efektas.

10. Palyginti ir aptarti įvairių autorių patiekti hiperfeinstruktūros komponentų atstumų duomenys. MacNai-

r o eksperimentinė σ — komponentų suskilimo schema sulyginta su teorine.

Šiame darbe aprašytieji tyrimai atlikti Ciuricho universiteto fizikos institute. To instituto direktoriui, gerbiamam profesoriui d-rui Edgarui M e y e r i u i, esu dėkingas už tyrimų iniciatyvą ir leidimą naudotis visomis tyrimams reikalingomis instituto mokslo bei darbo priemonėmis. Privat-docentui d-rui K. Z u b e r i u i širdingas dėkui už patarimus ir draugišką prielankumą.

Columbuso universiteto (I. A. V.) profesorius d-ras D. R. I n g l i s a s žodžiu ir raštu diskutavo susijusius su tyrimais klausimus, teoriškai išanalizavo magnetišką hiperfeinstruktūros suskilimą ir tuo būdu žymiai palengvino tyrimo rezultatų interpretavimą, — už ką jam taip pat ir šioje vietoje reiškiu padėką.

Didžiai esu dėkingas V. D. universiteto matematikos - gamtos fakultetui, suteikusiam man galimumą atlikti sakytus tyrimus, taip pat išeiti eilę studijų Ciuricho universitete, ir gerbiamojo profesoriaus J. K o n č i a u s asmeny — fizikos katedros personalui, dviejų metų bėgyje pavadavusiam mane eiliniuose katedros darbuose.

Zeeman Effect of the Hyperfine Structure Components of the Mercury Resonance Line 2537 A.

These investigations are accomplished during 1931—1933, in the Institute of Physics Zuerich University. For details upon separate parts see: „Helvetica Physica Acta" [1], [2], [3]).

Summary.

The First Part: The Parallel Components.

1. The thermionic valve with four electrodes is investigated and applied for measerment of minute photoelectric current.

2. *Mrozowski*[11]) way of filtration is combined with *Malinowski — Schein*[9], [10]) method of resonance curves, and anorderly procedure is prepared to investigate the separate parallel components of the hyperfine structure line λ 2537 A of Mercury (Fig. 1).

33. After the measurments a conclusion is ascertained that the short wave-lengt parallel component of the b line (Hg_{201}) crosses in the field of 5850 gausses the hyperfine structure line of —25,4 (B line of Hg_{199} and c line of Hg_{201}) (Fig. 6). This agrees with the calculations of *Inglis* [15]) (Fig. 9), founded upon the scheme of hyperfine structure line by *Schueler* and *Keyston*[14]) (Fig. 8).

4. A theoretic diagram of Zeeman Effect in B line (Hg_{199}) and c line (Hg_{201}) ranging from zero to 3550 gausses (Fig. 9) is consistent with the experimental results (Fig. 5 and 6). This accordance is even better if - as *Inglis*[15]) calculations showed - supposed that the B line relative to c line is displaced by $20 \cdot 30^{-3}$ cm^{-1} (or $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ A) towards long wave-length.

5. The scheme of hyperfine structure line of *Schueler* and *Keyston*, as far as it was accessible for experiment, agress with the experimental results.

6. The experimental results of *MacNair*[7]) and *Mrozowski*[11]) are collated with ours, and compared with theoretic conclusions.

The Second Part: The Perpendicular Components.

1. *Mrozowski*[11]) way of filtration is combined with *Malinowski — Schein*[9, 10]) method of resonance curves, and a method is prepared for investigating the separate parallel components of the hyperfine structure line λ 2537 A of Mercury.

2. The investigations in absorption are accomplished, and represented by the intensity curves in the fields from zero to 7500 gausses: a) for the filtrated σ — light of the —25,4 component (Fig. 10 and 11), b) for the σ — light of the 0 and +11,5 components (Fig. 13) and c) for the unfiltrated σ — light of all hyperfine structure lines (Fig. 12).

3. We came to a conclusion that the experimental results are in accordance with the scheme of hyperfine structure line of *Schueler* and *Keyston*[14]) (Fig. 8) and with the theoretic diagram of Zeeman effect of this scheme (Fig. 15).

4. *Inglis*[15]) having discussed the results of the first part of this study made a conclusion that the B line (Hg_{199}) is displaced relative to the c line (Hg_{201}) towards long wave- - lenght. His opinion is fully confirmed on the later course of these investigations.

5. Assuming that the normal perpendicular components have $^3/_2$ of the Lorentz displacement, the distance between the Hg_{198} component and the centre of intensity of the B line and the c line is found to be $14{,}5.10^{-3}$A.

6. We find that the position of b line (Hg_{201}) relative to the position of Hg_{198} line is displaced by $1{,}9.10^{-3}$A towards the long wave - length.

7. The intensity centre of the normal short wave - length perpendicular component of Hg_{200} line and abnormal short wave - length component of b line (Hg_{201}) in the field of 5700 gausses passes across the emission hyperfine structure line of —25,4.

8. It is tried quantitatively to interpret some characteristic points of the intensity curve for the unfiltrated σ — light of all hyperfine structure lines.

9. A conclusion is made from the corrected curve of *Schein* (Fig. 16) that in the field from 12.000 to 16.000 gausses proceeds a Paschen - Back effect.

10. The investigation dates were compared and discussed with regard to the distance between the separate hyperfine structure line. The experimental results of *MacNair*[7]) were compared with the theoretical ones (Fig. 15).

I am very much obliged to Director of the Institute of Physics Zuerich University Prof. Dr. Edgar *Meyer,* for initiating me in these investigations and for his permission to use all the articles required. I have to express my cordial thanks to Pr.-Doc. Dr. K. *Zuber,* for his advices in my work and his intimate favour.

Prof. Dr. D. R. *Inglis* (of Columbus University) well took part in subjects of discussion and theoreticaly analysed the Zeeman effect of hyperfine structure lines, thus alleviating the interpretation of the experimental results. I owe him my best expression of gratitude above.

I have to thank also the Faculty of Mathematics and Physics of Kaunas University, which gave me the opportunity to accomplish the said experiments and to study in the Zuerich University. I have to thank in person of Prof. *I. Končius* the personel of Physical Laboratories, who in course of the two past years have substituted me in my work at the university.

Literatūra — Literature.

1. A. Žvironas, Helvetica Physica Acta VI, 273, 1933.
2. A. Žvironas, Helvetica Physica Acta VII, 224, 1934.
3. A. Žvironas, Helvetica Physica Acta VII, 1934.
4. R. W. Wood, Philosophical Magazine *23*, 689, 1912.
5. R. W. Wood, Philosophical Magazine *50*, 761, 1925.
6. A. Schrammen, Annalen der Physik *83*, 1161, 1927.
7. W. A. MacNair, Physical Review *31*, 986, 1928.
8. Murakawa, Zeitschrift fuer Physik *73*, 366, 1931.
9. A. v. Malinowski, Annalen der Physik *44*, 935, 1914.
10. M. Schein, Annalen der Physik *85*, 257, 1928.
11. S. Mrozowski, Extrait du Bulletin de l'Académie Polonaise et des Lettres, A: I, 464, November - Dezember 1930, II, Juni, 489, 1931.
12. W. Pauli, Naturwissenschaften *12*, 741, 1924.
13. H. Kallmann und H. Schueler, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften Bd. 11, 1932.
14. H. Schueler und J. E. Keyston, Zeitschrift fuer Physik *72*, 423, 1931.
15. D. R. Inglis, Zeitschrift fuer Physik 84, 466, 1933.
16. P. Brazdžiūnas, Annalen der Physik *6*, 739, 1930.
17. P. Kunze, Annalen der Physik *85*, 1013, 1928.
18. K. Zuber, Helvetica Physica Acta VI, 495, 1933.
19. B. Stoll (Zuerich). Tyrimai dar nepublikuoti.
20. W. Rump, Zeitschrift fuer Physik *31*, 901, 1925.
21. Fuechtbauer, Physikalische Zeitschrift *21*, 635, 1920; R. W. Wood, Philosophical Magazine *50*, 774, 1925.
22. F. W. Aston, Proceeding Royal Society *A*, 115, 509, 1927.
23. K. Darwin, Proceeding Royal Society, *A*, 118, 264, 1928.
24. 24. Šviečiamojo sluoksnio veikimą 2537 A linijos formą tyrė: M. Schein[10]), P. Kunze[17]), M. W. Zemansky, Physical Review *36*, 219, 1930.
25. S. Mrozowski, Zeitschrift fuer Physik *78*, 826, 1932.
26. H. Nagaoka, Sugiura, Japan. Journ. of Physic *2*, 127, 167, 1923.
27. A. E. Ruark, Philosophical Magazine I, 977, 1926

Juozas Matulis

Fotodichroizmo tyrinėjimai organinių dažų kolodijaus ir želatinos sistemose

Dizertacijos santrauka daktaro laipsniui gauti,
ginta Lietuvos V. D. Univers. Matematikos — Gamtos Fakultete 1934 m.

J. Matulis.

Fotodichroizmo tyrinėjimai organinių dažų kolodijaus ir želetinos sistemose*).

Reiškinio apibūdinimas.

Kai kurios fotochemiškai jautrios izotropinės sistemos kietoje būklėje, paveiktos poliarizinta šviesa, įgauna optiškos anizotropijos savumų: atsiranda dichroizmas ir dvigubas lūžimas. Šitas bendras reiškinys vadinamas fotoanizatropija, o atsiradęs poliarizintos šviesos poveiky dichroizmas pavadintas fotodichroizmu.

Kiekybiškai fotodichroizmas išreiškiamas ekstinkcijų tarp ekstraordinarinio ir ordinarinio spindulio skirtumu. Optiškų ašių linkmė fotoanizotropinėje sistemoje pareina nuo sužadinančios poliarizintos šviesos vibracijų linkmės. Eksperimentais nustatyta, kad ekstraordinarinio spindulio vibracijų linkmė visada sutampa su sužadinančios šviesos elektriško vektoriaus vibracijų linkme [1]). Pažymėję fotoanizotropinio sluoksnio ekstinkciją, ekstraordinariniam spinduliui, kurio vibracijų plokštuma sutampa su sužadinančios šviesos elektriško vektoriaus linkme, E_e ir ordinariniam spinduliui, kurio vibracijų plokštuma sutampa su sužadinančios šviesos magnetiško vektoriaus linkme, E_m, kiekybiškai fotodichroizmą D galėsime išreikšti:

$$D = E_e - E_m.$$

Iš čia seka fotodichroizmo ženklas: jei $E_e > E_m$ tai bus teigiamas, o jei $E_e < E_m$ tai — neigiamas.

---

*) Dizertacijos santrauka daktaro laipsniui gauti, ginta L. V. D. Univ. Mat.-Gamtos Fakultete 1934 m. V. 12 d.

[1]) F. Weigert, Annalen d. Physik Bd. 33 (4), 692 (1920).

Trumpa istorinė apžvalga.

Fotodichroizmo reiškinį pirmas pastebėjo prof. F. Weigert'as [2]) 1919 metais. Dabartiniu metu šitas reiškinys dažnai vadinamas Weigert'o efektu. Šitą efektą jis pastebėjo kopijuojamame fotografijos popieryje. Didžiuma ir vėlesnių jo šioje srityje darbų buvo atlikta daugiausia su fotografinėmis medžiagomis. Bet jau savo pirmame pranešime[2]) jis pažymi, kad fotodichroizmo reiškinį rodą ir kai kurie dažai kolodijaus sluoksny, vartojami sensibilizatoriais. Vėliau, kiek nuodugniau buvo tirtas cyaninas kolodijaus sluoksny [4]) ir nustatyta fotodichroizmo kitėjimas keičiant nušvietimo laiką. Zocher'is su savo bendradarbiais Coper'iu ir Jacoby [5]) tyrė kai kuriuos dažus taip pat kolodijaus ir zaponlako sluoksniuose. Jie ieškojo santykio tarp fotodichroizmo ir dvigubo lūžimo.

Prieš keletą metų F. Weigert'as ir M. Nakashima paskelbė tobūlą dichroitinį spalvų prisitaikymą dažų kolodijaus ir želatinos sluoksniuose [6]). Buvo tirta keletas cynino grupės dažų, vartojamų fotografijoje sensibilizatoriais. Tačiau tenka pažymėti, kad jų nustatyti fotodichroizmo maksimumai, nors daugumoje ir atitinka monochromatinės šviesos intensingumo maksimumus, bet gauti labai nedideli, dažnai mažai tedidesni už matavimo paklaidų ribas. Todėl visai nenuostabu, kad jų šitų bandymų pakartoti niekam nebuvo pavykę, ir net patys autoriai daugiau jų nebegalėjo reprodukuoti. Be to, jie nustatė, kad fotodichroizmo kreivė pinacyanolo kolodijuje trumpesnių bangų spektro daly turi priešingą ženklą. Autoriai, maža dėmesio tekreipdami į šitą reiškinį, pavadino jį antros rūšies spalvų prisitaikymu.

Pastaruoju metu gana plačiu mastu įvairias dažų medžia-

---

[2]) F. Weigert, Verhandlungen der Deutschen Physikal. Gesellschaft Nr. 13/14 psl. 479 (1919).

[4]) F. Weigert, Zeitschr. f. Physik Bd. 5, p. 410 (1921).

[5]) H. Zocher, Naturwissensch. 13 p. 1015 (1925); Zocher u. Jacoby, Kolloidchemische Beihefte XXIV, p. 365 (1927); Zocher u. Coper, Zeitschr. f. physikal. Ch. 132, p. 313 (1928).

[6]) F. Weigert u. M. Nakashima, Zeitschr. f. physikal. Ch. Abt. B, 4. p. 258 (1929).

gas fotodichroizmo atžvilgiu tyrė T. Kando [7]). Kaip jis pažymi, esąs išbandęs apie 1700 įvairių dažų ir apie 470 rūšių pasirodę esą fotodichroitiškai jautrūs. Visus dažus tyrė želatinos ir kolodijaus sluoksny. Autoriaus duomenys yra tik grynai kokybinio pobūdžio. Jis žymi vienu, dviem ir trim kryžiukais tuos dažus, kurie rodo fotodichroizmą ir dvigubą lūžimą, o kitus žymi minuso ženklais. Be to, tiek fotoanizotropijos sužadinimas, tiek ir matavimai atlikti baltoje ne monochromatinėje šviesoje. Kiek nuodugniau atlikta bandymų su keletu sensibilizatorių ir su metanilo gelta. Čia autorius tikrino Weigert'o ir Nakashima paskelbtą dichroitinį spalvų prisitaikymo efektą, tačiau jo pastebėti autoriui nepavyko. Kondo tegavo tik silpnus dichroizmo kreivių spektre pasistūmimus. Remdamasis savo stebėjimais T. Kando bando savotiškai klasifikuoti visus dažus į keletą grupių pagal jų absorbcijos spektrus, nurodydamas, kad vienos tų grupių yra fotodichroitiškai jautresnės, kitos mažiau jautrios, ir likusios visai nejautrios. Jis tvirtina, kad visi dažai, kurių absorbcija prasideda nuo 540mμ ir eina ilgųjų bangų pusėn esą fotodichroitiškai nejautrūs, o absorbuojantieji šviesą mėlynoje ir violetinėje spektro daly esą fotodichroitiškai jautrūs. Kaip pamatysime vėliau, klasifikacija neatitinka eksperimentinius duomenis ir ilgiau ties ja neapsistosime.

Fotodichroizmo teorijos.

Nuodugniau buvo tirinėtas tik fotochloridų fotodichroizmas—želatinos sistemose, todėl ir pažiūros į šį reiškinį buvo daugiausia toms sistemoms tetaikomos. Jau pirmame savo pranešime prof. Weigert'as [8]) bando jį aiškinti dvejaip. Vienoje vietoje spėja, būk absorbcijos elektronų orbitos susirykiuojančios poliarizintos šviesos elektriško vektoriaus linkme ir ta linkme elektronai galį virpėti ir stipriai absorbuoti šviesą, tuo tarpu statmena tai linkmei elektronų vibracija esanti veik

---

[7]) T. Kondo, Zeitschr. f. wissensch. Photogr., Photoph. u. Photoch. 31, p. 153 (1932).

[8]) F. Weigert, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft XXI Jahrgang Nr. 13/14 p. 479 (1919).

negalima, ir šviesos absorbcija labai maža. Šitą reiškinį jis vadina pirminiu efektu. Nuolatinės anizotropijos atsiradimą jis priskiria antriniam efektui, kuris esąs ne kas kitas, kaip mechaninio šviesos veikimo išdava į rišamo sluoksnio ir sidabro halogenido daleles. Šitos dalelės veikiamos poliarizinta šviesa, atlieka įvairius pasistūmimus.

Vėliau Weigert'as dar smulkiau savo pažiūras detalizuoja ir galutinai nukrypsta mechaninio aiškinimo pusėn [9]). Jis tvirtina, kad fotoanizotropijos atsiradimas esąs vien izotropinių sistemos dalelių persigrupavimas ir susidėstymas atitinkama tvarka. Šituos persigrupavimus ir jų atmainas jis vadina „optinio susipakavimo tankumo" pakitėjimu arba mechanine micelių deformacija [10]). Pačias miceles jis skirsto įvairiomis rūšimis. Kiekviena rūšis atitinkanti tam tikrą šviesos dažnumą [11]). Micelių rūšių įvairumu jis aiškina aštrų dichroitinį spalvų prisitaikymą. Jo nuomone, micele esanti apvalios formos konglomeratas, susidedąs iš sidabro halogenido, vandens, želatinos, sidabro, sidabro sulfido ir dažo - sensibilizatoriaus (jei jo pridėta) molekulų. Šitos miceles sudarančios dalelės esančios tarp savęs surištos van der Wals'o jėgomis [12] ir [13]). Stambesnėse fotografinėse emulsijose, kuriose jau yra susidarę didesni sidabro halogenido kristaliukai, kiekvienas kristaliukas esąs aptrauktas tokiuo micelių sluoksniu. Tą pačią micelių sąvoką Weigertas taiko ir dažų medžiagoms [14]). Tik čia micelės susidedančios vien iš dažo medžiagos ir rišamo sluoksnio, kolodijaus arba želatinos dalelių. Poliarizintai šviesai veikiant, micelių molekulos pirmučiausia nutolstančios viena nuo kitos tik viena tam tikra kryptimi, būtent šviesos elektriško vektoriaus linkme ir atsirandanti anizotro-

---

[9]) F. Weigert, Zeitschrift für Physik Bd. 3, p. 437 ir 439 (1920).

[10]) F. Weigert, Zeitschr. f. Physik Bd. 3, p. 445 (1920) ir Zeitschr. f. physikalische Chemie Abt. B, Bd. 3, p. 377 (1929).

[11]) F. Weigert, Zeitschr. f. wiesensch. Photographie Bd. 30, p. 217 (1931).

[12]) F. Weigert, Zeitschr. f. physikal. Chemie Abt. B, Bd. 10, p. 241 (1930).

[13]) F. Weigert, Die Mizellartheorie des photogr. latenten Bildes, Bericht über den VIII Intern. Kongress für Photographie, Dresden 1931.

[14]) F. Weigert, Zeitschr. f. wissensch. Photographie Bd. 29, p. 191 (1930).

pija. Vėliau vykstą ir kiti įvairūs antriniai procesai, kaip fotochemiškas ir kiti, kurie pirminį anizotropijos procesą tik maskuoją ir darą jį necharakteringu [15]).

Panašios fizinės fotodichroizmo teorijos laikosi Sh. Horiba ir T. Kondo [16]). Nors autoriai neduoda savo pažiūrų konkretaus vaizdo, tačiau jie eina dar toliau ir mano, kad fotodichroitiškai turinčios būt jautrios visos spalvotos koloidinės sistemos kietoje būklėje. Jų nuomone, fotodichroizmo reiškinys esąs giminingas fototropės efektui. Tačiau autoriai pabandę koloidinį auksą ir vanadį želatinos mišiniuose, nė mažiausių fotodichroizmo pėdsakų nepastebėjo.

Visai kitaip fotodichroizmo atsiradimą bando aiškinti Zocher'is ir Coper'is [17]). Jie nesutinka su Weigert'o micelių teorija ir neigia rišamo sluoksnio įtaką į fotoanizotropijos susidarymą. Jų nuomone, fotodichroizmo atsiradimo priežastis glūdinti grynąme metališkame sidabre. Nors metališkas sidabras kristalizuojasi kūbinės sistemos kristalais, tačiau jo koloidinės dalelės galinčios būti pailgos formos ir anizotropiškos. Šitos stiebelių formos sidabro dalelės esančios susiklosčiusios sluoksny įvairiomis erdvės linkmėmis. Todėl toks sluoksnis rodąs tik statistinę izotropiją. Veikiant panašios rūšies sistemas poliarizinta šviesa, pavienės anizotropiškos sidabro dalelės, kurių padėtis sluoksny atitinkanti šviesos vibracijų linkmę, del nuosavo dichroizmo, absorbuojančios šviesą stipriau už kitas daleles ir susioksidinančios. Likusios, nesusioksidinusios dalelės suteikiančios po to visam sluoksniui anizotropiškų savumų. Vadinasi, Zocher'is ir Coper'is mano, kad fotodichroizmo atsiradimo priežastis sidabro-sidabro halogenidų sistemose yra grynai fotochemiškas procesas. Apie dažų sistemas autoriai visai nekalba. Kas dėl to, kad fotodichroizmas dažnai visame matomame spektre turi ne tą patį ženklą, tai autoriai

---

[15]) Šios pažiūros su įvairiais papildymais smulkiai nagrinėjamos F. Weigerto ir jo bendradarbių straipsnių serijoje vardu „Photodichroizmas und Photoanisotropie" nuo I—XIII spausdintų žurnale „Zeitschr. f. physikal. Ch. Abt. B nuo 3 tomo 1929 iki 1932 metų.

[16]) The Sexagint Being a Collection of Papers dedicated to Prof. Yukishi Osaka by His Pupils in celebration of his Sixtieth Birthday, Imperial University Kyoto 1927.

[17]) Zocher u. Coper, Zeitschr. f. physikal. Ch. Bd. 132, p. 303, (1928).

mano, kad tas galima esą išaiškinti dichroizmo ir dvigubo lūžimo santykiavimu.

Pavykus Zocher'iui ir Coper'iui[18]) sužadinti fotodichroizmą chlorintame permatomame sidabro veidrody ant stiklo plokštelės, pradėjo įsigalėti nuomonė, kad fotodichroizmas nuo rišamo sluoksnio visai nepareina, ir yra tik to, ar kito cheminio junginio, arba to junginio tam tikros būklės savumas.

Metodinė darbo dalis.

Dažų sluoksnių paruošimas. Visi tyrinėtieji šiame darbe dažai buvo paruošiami plonuose kolodijaus arba želatinos sluoksniuose ant stiklo plokštelių. Tam tikslui buvo imamos švariai nuvalytos 6×9 cm. didumo plono stiklo plokštelės, dedamos ant gerai niveliuotos šlifuoto stiklo lentos ir ant tų plokštelių užpilama atitinkamas kiekis skysto kolodijaus arba želatinos mišinio su dažais. Pasiskirsčius mišiniui ant stiklo plokštelių visiškai vienodai, sluoksniai buvo džiovinami greit po ventiliatorium, arba pamažu šaltame ir visiškai tamsiame kambary. Dažo medžiagos santykis su rišamo sluoksnio kiekiu buvo taisyklingai keičiamas. Želatina buvo vartojama labai kietos rūšies, firmos „Stöss". Jos buvo imamas 6% koncentracijos tirpalas. Gryna kolodijaus vilna buvo tirpinama mišiny iš 1 dalies absoliutaus alkoholio ir 1 dalies eterio. Kolodijaus tirpalas buvo vartojamas 3% koncentracijos. Dažų dalis buvo gauta iš tyrinėjimų laboratorijos „Agfa" su grynumo garantija, kita dalis iš firmos „Hochster Farbwerke". Gautieji dažai iš paskutinės firmos buvo perkristalinami. Tie dažai, kurie buvo vartojami kolodijaus sluoksniuose, buvo tirpinami absoliučiame alkoholy, o vartojamieji želatinos sluoksniuose buvo tirpinami sulig galimumo vandeny. Dažų koncentracija buvo imama nedidelė, kad sluoksniai būtų be vargo permatomi. Buvo taikoma, kad absorbcijos maksimume sluoksnio ekstinkcijos koeficientas E būtų nedidesnis už 1. Gautosios aukščiau minėtu būdu stiklo plokštelės su dažų sluoksniu buvo piaustomos diemantu į 1 cm^2 didumo gabaliukus. Šitie gabaliukai bu-

[18]) Zocher u. Coper, Zeitschr. f. physikal. Ch. Bd. 132, p. 303 (1928).

vo dedami į atitinkamas kartono kišenėles, pritvirtinami ant tam tikro skardinio pastato[19]) ir fotodichroizmui sužadinti, buvo veikiami siauru stipros poliarizintos šviesos spindulių pluoštu. Fotodichroizmas ir sluoksnio ekstinkcija prieš ir po nušvietimo buvo matuojami neišėmus dažų sluoksnio iš kartono kišenėlės. Tuo būdu į matavimo aparatus dažų sluoksnis lengvai būdavo įdedamas taip, kad jo centras visada sutapdavo su matavimo aparato optiškąja ašimi. Todėl, sekant fotodichroizmo kitėjimus keičiant nušvietimo laiką, tą patį sluoksnį ir tą pačią jo vietą galima buvo pakaitomis nušviesti ir matuoti po kelioliką kartų.

Kiekybinis fotodichroizmo matavimas. Dichroizmas galima matuoti kiekvienu poliarizacijos fotometru. Tam tikslui bandomo objekto absorbcijos matuojama dviem statmenom linkmėm, Vieną kartą bandomasis objektas statomas taip, kad jo optiška ašis būtų lygiagreti, antrą kartą statmena poliarizintos šviesos vibracijų plokštumai. Gana tiksliai dichroizmas galima nustatyti König-Martens'o spektralfotometru. Tačiau daug tikslesnį ir paprastesnį metodą yra išdirbęs F. Weigert'as[20]). Jis šiam tikslui pritaikė paprastą geros konstrukcijos Lippich'o poliarimetrą.

Įstačius anizotropinį objektą, kuris rodo dichroizmą, diagonaliai tarp sukryžiuotų poliarimetro nikolių, t. y. taip, kad matuojamojo objekto pagrindinės vibracijos linkmės sudarytų 45^0 kampą su vibracijų linkme, perėjusios per poliarizatorių šviesos, viena ar kita poliarimetro stebėjimo lauko pusė bus daugiau ar mažiau nušviesta. Vienodam ir silpniausiam stebėjimo lauko nušvietimui gauti, poliarimetro analizatorius reikia pasukti šviesiosios komponentos kryptimi tam tikru kampu α. Jeigu dichroitinis objektas vieną komponentą visiškai absorbuotų, tada analizatorius reikėtų pasukti 45^0 kampu ($\alpha = 45^0$).

Pažymėsime dvigubą lūžimą, arba fazių skirtumą tarp vienos ir kitos komponentos δ, ekstraordinarinio ir ordinarinio spindulio amplitudų santykį $\mathrm{tng}\varphi$ ir $45^0 + \alpha = \psi$, tada tarp šitų dydžių galioja santykis:

---

[19]) Smulkiau aprašyta pas F. Weigert u. M. Nakashimą, Zeitschr. f. physikal. Ch. Abt. B, 7, p. 25 (1930).

[20]) F. Weigert, Analen der Physik Bd. 63, p. 681 (1920).

$$\text{tng } 2\psi = \text{tng } 2\varphi \cdot \cos\delta^{22}) \ldots . \quad (1)$$

Jeigu anizotropinio objekto dvigubas lūžimas labai mažas, t. y. $\cos\delta \cong 1$, tada vibracijų elipsė yra labai ištempta ir amplitudų santykį galime išreikšti:

$$\text{tng } \varphi = \text{tng } \psi = \text{tng}(45^0 + \alpha) \ldots (2)$$

Kadangi šviesos intensingumų santykis tarp vienos ir kitos komponentos yra lygus amplitudų santykio kvadratui, tai dichroizmas D bus išreiškiamas: $D = 2\log \text{tng}(45^0 + \alpha) \ldots (3)$. Vadinasi, atskaitę poliarimetro analizatoriaus pasukimo kampą α lengvai iš formulos (3) apskaitysime dichroizmą. Šita suprastinta formula galima vartoti net ir esant vidutiniam dvigubam lūžimui.

Šiame darbe dichroizmui matuoti buvo naudotasi tam tikslui pagamintu poliarimetru, vadinamu dichrometru, kuriuo kampai galima buvo atskaitinėti $0{,}001^0$ tikslumu. Prie dichrometro buvo įtaisytas specialus tiesioginio matymo labai stipras ir didelės dispersijos monochromatorius[22]).

Fotodichroizmo sužadinimas. Fotodichroizmui sužadinti pakanka naturalės vidutinio stiprumo šviesos, praleistos per paprastą nikolio prizmę ir ta šviesa apšviesti kai kurį laiką bandomąjį sluoksnį. Tačiau rišamasis sluoksnis, ypač želatina, yra dalinai optiškai aktingas ir truputį suka poliarizacijos plokštumą. Tą sluoksnio aktingumą reikalinga būtų nustatyti prieš kiekvieną nušvietimą ir paskiau dichroizmą koreguoti. Šitam išvengti F. Weigertas jau seniau yra išdirbęs diferencinį metodą, kurio pagalba rišamojo sluoksnio optiškas aktingumas savaime eliminuojasi[23]). To metodo esmė yra ta, kad bandomojo sluoksnio dvi gretimos vietos nušviečiamos dviem poliarizintos šviesos spindulių pluoštais, kurių vibracijų linkmės yra statmenos viena kitai. Tam tikslui šviesa buvo praleidžiama ne per nikolio, bet per Wollaston'o prizmę ir kon-

---

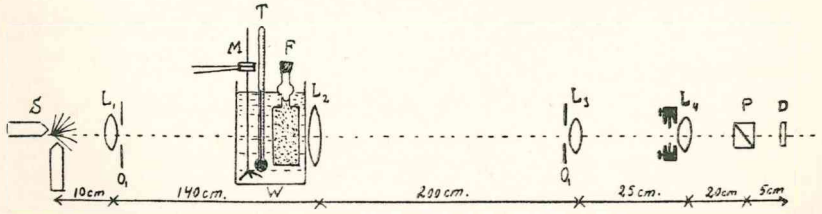
[21]) F. Weigert, Optische Methoden der Chemie, p. 485, Leipzig 1927. Išvedimas šitos formulės pas Müller-Pouillets, Lehrbuch der Physik und Mateorologie Bd. II, p. 887, (1909).

[22]) Šis aparatas smulkiai aprašytas F. Weigert'o, Zeitschr. f. physikal. Chemie Abt. B, 18, p. 73 (1932).

[23]) F. Weigert, Zeitschrift für Physik 3, p. 456 (1920).

centruojama ant nedidelio tiriamo sluoksnio ploto taip, kad abu iš Wollaston'o prizmės išėję spinduliai sudarytų aštrią ribą. Tokiu būdu sužadinus fotodichroizmą ir įdėjus tą sluoksnį tarp sukryžiuotų nikolių, poliarimetro stebėjimo lauke gaunama 4 ne vienodo tamsumo kvadrantai. Nustatant dichroizmą poliarimetro analizatorių pasukamas tiek, kad vienodai būtų nušviesti abu viršutiniai kvadrantai. Tegul tada atskaitytas poliarimetro kampas bus A. Po to nustatomas apatinių abiejų kvadrantų vienodas nušvietimas. Tegul tada poliarimetro kampas bus B. Iš čia dvigubas fotodichroizmo sukimo kampas $2\alpha = A - B$. Tokiu būdu rišamo sluoksnio optiškas aktingumas visiškai eliminuojamas, nes vieną kartą poliarimetro analizatorius pasukamas į vieną pusę, antrą kartą į kitą.

Šviesos šaltiniai fotodichroizmui sužadinti buvo vartojami: anglies volto lankas ir kvarco - gyvsidabrio lempa. Gyvsidabrio lempos buvo izoliuojamos atskiros linijos įvairiais filtrais. Anglies volto lanko lempa buvo vartopama 6 Amp. 110 voltų su automatiniu elektromagnetišku reguliatorium. Atskiriems spektro rajonams išskirti buvo vartojami paprasti dažų želatinoje ir spalvoto stiklo filtrai. Tikslesniam spalvų prisitaikymo patikrinimui buvo stengiamasi gauti švaresnė monochromatinė šviesa. Tam tikslui buvo naudojamasi modifikuotos F. Weigert'o ir Staude's konstrukcijos Christiansen'o filtrais, vadinamais monochromais[24]). Schematinis fotodichroizmui sužadinti įrengimas atvaizduotas pieš. 1. S — anglies volto lankas, L_1 — L_4 įvairaus stiprumo dvigubai iškili



Pieš. 1.

lešiai, O_1 O_1 — vyzdžiai 5×8 mm.; W — termostatas į kurį įdėti: Christiansen'o filtras F, termometras T ir maišytuvas

[24]) F. Weigert u. H. Staude, Zeitschr. f. physikal. Ch. Bd. 130, p. 697 (1927) ir H. Staude, Dissertation, Leipzig 1925.

M, sukamas elektros motorėliu; K — Compur'o užraktas, kuriuo galima dozuoti šviesą sekundės dalimis; P — Wollaston'o prizmė ir D — nušviečiamas dažų sluoksnis. Aparato dalių atstumai viens nuo kito pažymėti piešiny. Tuo patim įrengimu ir tais pačiais atstumais buvo naudojamasi ir tais atvėjais, kada vietoje Christiansen'o buvo vartojami paprasti filtrai. Tada termostatas W buvo pastatomas į šalį ir prieš kondensorių L_2 buvo dedamas spalvotas filtras. Naudojantis paprastais filtrais vyzdžiai O_1 O_1 buvo imami didesni, būtent 15×20 mm.

Ekstinkcijos matavimas. Greta su fotodichroizmu buvo sekama tiek apšviestų, tiek ir neapšviesų sluoksnių absorbcija ir nustatinėjama ekstinkcijos koeficientai. Ekstinkcijos kreivės buvo nustatomos daugiausia Goldberg'o spektrodensografu[25]). Sekant labai nežymius sluoksnių ekstinkcijos pakitėjimus buvo naudojamasi König - Martens spektralfotometru[26]).

Dvigubo lūžimo matavimas. Dvigubam lūžimui matuoti buvo prie anksčiau minėto dichrometro įtaisyta $\frac{\lambda}{4}$ žeručio plokštelė. Dichrometro poliarizatoriaus ašis buvo dviguba ir leido sukioti žeručio plokštelę nesukant poliarizatoriaus, arba abu buvo sukiojami kartu. Be to, žeručio plokštelė galima buvo apversti ir nepaprasto spindulio vibracijos linkmė tiksliai pasisukdavo 90° kampu. Šitas dvigubo lūžimo matavimo metodas išdirbtas tik 1932 metais[27]) ir šiame darbe panaudotas pirmą kartą.

Gautieji duomenys ir jų aiškinimas.

I. Tirtosios medžiagos.

Fotodichroizmui ir surištais su juo reiškiniais stebėti buvo imtos šios dažų medžiagos: cyaninas, etilocyaninas, pinachromas, ortochromas, pinacyanolas, fenosafraninas ir pi-

---

[25]) Goldberg, Melliands Textilberichte, Nr. 5 (1927). Be to smulkiai aprašytas pas E. Elvegård, Dissertation, Leipzig 1929.

[26]) Martens u. Grünbaum, Annalen der Physik Bd. 12, p. 1004 (1903) ir F. Weigert, Optische Methoden der Chemie, Leipzig 1927.

[27]) F. Weigert, Zeitschr. f. physikal. Ch. Abt. B., Bd. 18, p, 73 (1932),

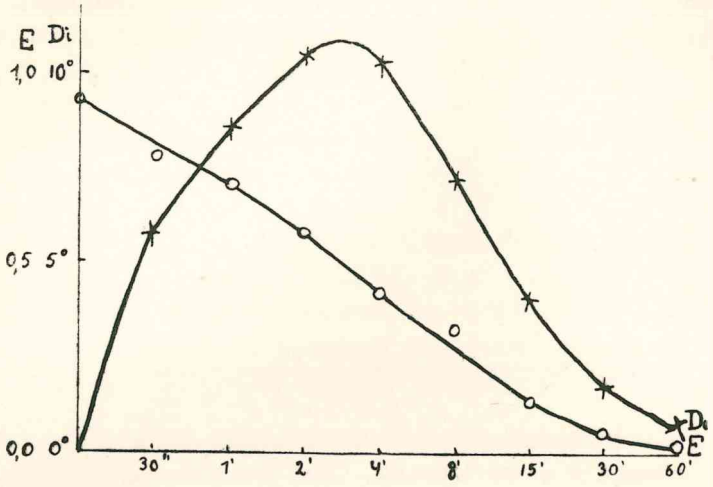
nakriptolo žalymas. Toliau buvo tirta: metileno mėlis ir fluorescejino eilės dažai, fluorescejinas, J_4-fluorescejinas, Br_4Cl_2-fluorescejinas, J_4Cl_4-fluorescejinas ir jų leukobazės; toliau trifenilio metano eilės dažai: fuksinas, metilo violetas, kristalo violetas, šprito mėlio I chlorhidratas ir vandens mėlis. Toliau kai kurie indikatoriai: kongo rauda, 4-β — benzopurpurinas, metiloranžas ir metanilo gelta.

Visi suminėtieji dažai buvo ruošiami kolodijaus arba želatinos sluoksniuose viršuj nurodytuoju būdu. Tie patys dažai ant stiklo plokštelės, be rišamo sluoksnio, fotodichroizmo visai nerodo.

II. Fotodichroizmas ir fotochemiškos dažų atmainos.

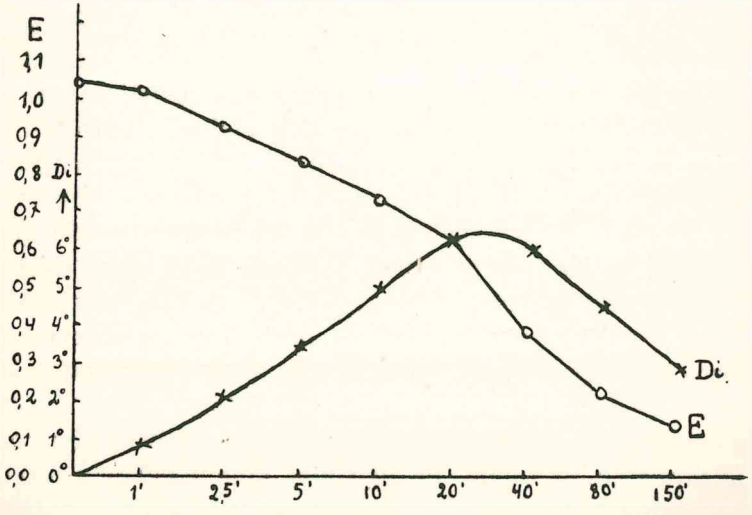
Visos pirmame skyriuje suminėtosios dažų medžiagos fotodichroizmą rodė be išimties. Bet įvairioms tos pačios koncentracijos ir to paties sluoksnio storumo medžiagoms efekto didumas pasirodė toli gražu ne vienodas. Kai kurios iš tų medžiagų, pav., metilėno mėlis želatinoje, jau po 1″ nušvietimo balta poliarizinta šviesa rodė gana stiprų fotodichroizmą, tuo tarpu kitos medžiagos, pav., pinakriptolo žalymas, net ir po valandos nušvietimo nerodė galimo išmatuoti efekto. Tolimesnėje darbo eigoje buvo pastebėta, kad tarp fotodichroizmo didumo ir fotochemiškų dažo medžiagos atmainų reiškiasi glaudus ryšis. Tie dažai, kurie jau po trumpo nušvietimo poliarizinta šviesa rodydavo didelį dichroitinį efektą, pasirodė fotochemiškai daug jautresni. Šitų dažų sluoksniai po trumpesnio arba ilgesnio nušvietimo žymiai išblukdavo, arba ryškiai pasikeisdavo jų pirmykštė spalva. Prie suminėtos rūšies dažų, be fluorescejino eilės ir pinakriptolo žalymo, galima priskirti visos šiame darbe tyrinėtos medžiagos. Tačiau fluorescejino eilės dažai po ilgesnio nušvietimo, kada atsiranda žymesnis dichroizmo efektas, taip pat rodo aiškių išblukimo žymių. Vienas tik pinakriptolo žalymas pasirodė fototechniškai visiškai nejautrus. Todėl jo sluoksniuose ir nepavyko apčiuopiamesnio fotodichroizmo sužadinti. Po ilgo virš dviejų valandų nušvietimo laiko balta poliarizinta šviesa vos galima buvo pastebėti neišmatuojami dichroizmo pėdsakai.

Pieš. 2—5 atvaizduota išblukimas ir fotodichroizmo kitėjimas kai kuriems jautresniems dažams. Ant abscisų ašies



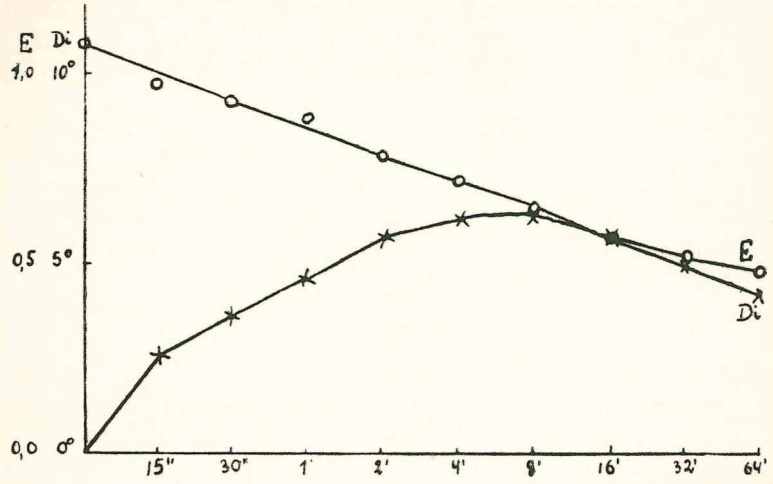
Pieš. 2.

atidėti geometriškoje progresijoje nušvietimo laikai, o ant ordinatų ašies dichroizmas D ir sluoksnio ekstinkcija E (E=



Pieš. 3.

$=\log\frac{J_0}{J}$) po kiekvieno nušvietimo laiko. D atidėtas dvigubais analizatoriaus pasukimo laipsniais (2α). Norint D išreikšti ekstinkcijų skirtumu, nurodyti daviniai reikia padauginti iš koeficiento 0,015. Pieš. 2 ir 3 cyaninas kolodijaus sluoksny, kurio koncentracija sekanti: 1 ccm. 0,1% cyanino +3,7 ccm. 3% kolodijaus ant 6×9 cm. didumo plokštelės. Pieš. 4 metilėno mėlis želatinos sluoksny, koncentr.: 1 ccm. 0,05% metilėno mėlio +4 ccm. 6% želatinos ant 6×9 cm. plokštelės. Pieš. 5 pina-

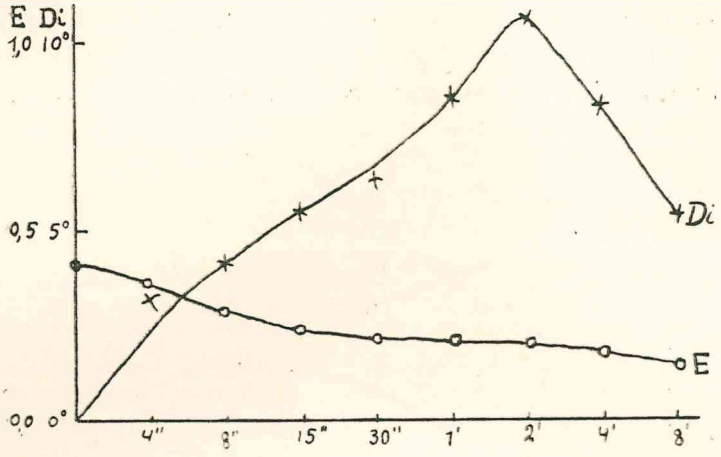


Pieš. 4.

cyanolas kolodijaus sluoksny, konc.: 1 ccm. 0,01% pinacyanolo +3,7 ccm. 3% kolodijaus ant 6×9 cm. did. plokštelės. Visi sluoksniai buvo apšviečiami balta poliarizinta šviesa, išskyrus pieš. 3. Pieš. 3 nurodytos kreivės yra nustatytos veikiant sluoksnį mėlyna poliarizinta šviesa (anglies volto lanko šviesa praleista pro mėlyną filtrą + sotus $CuSO_4$ tirpalas, d=3 cm.). Kreivės su ratukais vidury atvaizduoja sluoksnių ekstinkcijos mažėjimą ir su kryžiukais dichroizmą*). Čia ekstinkcijų mažėjimas ir fotodichroizmas nustatyti sluoksnių absorbacijos maksimume, t. y. cyaninui prie λ =600 m μ., metilėno mėliui

*) Čia dichroizmas neigiamas ir turėtų būt atidėtas abscisės apačioje, bet vaizdumo dėliai atidėtas viršuje.

prie λ =670 m μ. ir pinacyanolui prie λ=610 m μ. Patiektosios kreivės ryškiai rodo, kad fotodichroizmas iš pradžių kyla, pasiekia maksimumą ir, nušviečiant sluoksnius dar ilgiau, beveik, tokiuo pat staigumu krinta. Tuo tarpu sluoksnių ekstinkcijos visą laiką pamažu mažėja. Įdomu, kad fotodichroiz-



Pieš. 5.

mui pasiekus maksimumą, beveik visais atsitikimais, sluoksnio pirmykštė ekstinkcija sumažėja, maždaug, perpus. Panašus kreivių vaizdas buvo gautas ir kitiems jautresniems dažams, išskyrus tuos, kurie šviesos poveiky ryškiai keisdavo savo spalvą. Apie juos bus kalbama vėliau.

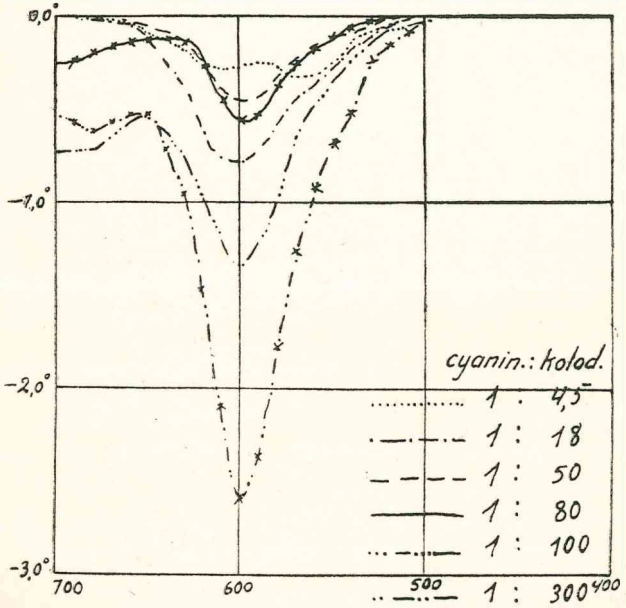
Iš patiektųjų kreivių viena jau aišku, kad fotochemiški dažų blukimo procesai fotodichroizmo nemaskuoja, kaip iki šiol buvo manoma, bet vyksta fotodichroizmui lygiagrečiai. Dar daugiau, iš to kas šiame skyriuje pasakyta, galima daryti gana apytikrė išvada, kad fotochemiškas dažo medžiagos jautrumas yra viena iš būtiniausių fotodichroizmui atsirasti sąlygų.

III. Neigiamas ir teigiamas fotodichroizmas.

Jau senai nustatyta, kad sidabro halogenidų — želatinos sluoksniuose, be neigiamo fotodichroizmo vienuose spektro rajonuose, visada tuo patim metu atsiranda ir teigiamas di-

chroizmas kituose spektro rajonuose. Šitas pats reiškinys teko pastebėti ir dažų sluoksniuose. Skirtumas tėra tik tas, kad sidabro halogenidų sluoksniuose fotodichroizmo apsivertimo taškas, t. y. perėjimo taškas iš teigiamo į neigiamą arba atbulai, visada pastebimas viduriniame matomo spektro rajone, tuo tarpu dažų sluoksniuose šitas taškas būna įvairiose spektro dalyse. Fotodichroizmo apsivertimo taško padėtis spektre pareina nuo dažo rūšies, fotodichroizmą sužadinančios spalvos ir kitų sąlygų.

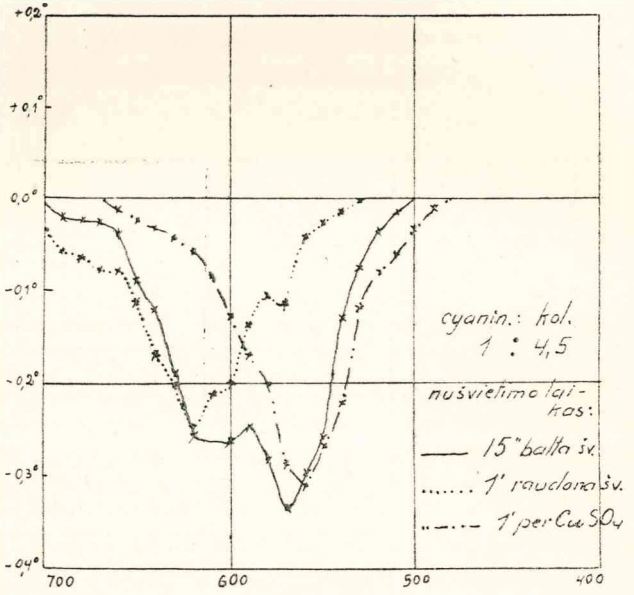
Paprastai, daugumas dažų sluoksnių baltos poliarizintos šviesos poveiky įgauna neigiamą dichroizmą. Tačiau buvo pastebėta, kad kai kurie dažai rodo ir teigiamo dichroizmo žymių. Stipresnis teigiamo fotodichroizmo efektas pirmučiausia buvo pastebėtas cyanino-kolodijaus sluoksniuose. Todėl cyanino sluoksniai ir buvo daugiausia panaudoti teigiamo dichroizmo susidarymo sąlygoms tirti ir pačiam fotodichroizmo efektui aiškinti.



Pieš. 6.

Buvo pastebėta, kad fotodichroizmo didumas ir dichroitinių kreivių forma cyanino ir etilocyanino sluoksniuose, prie

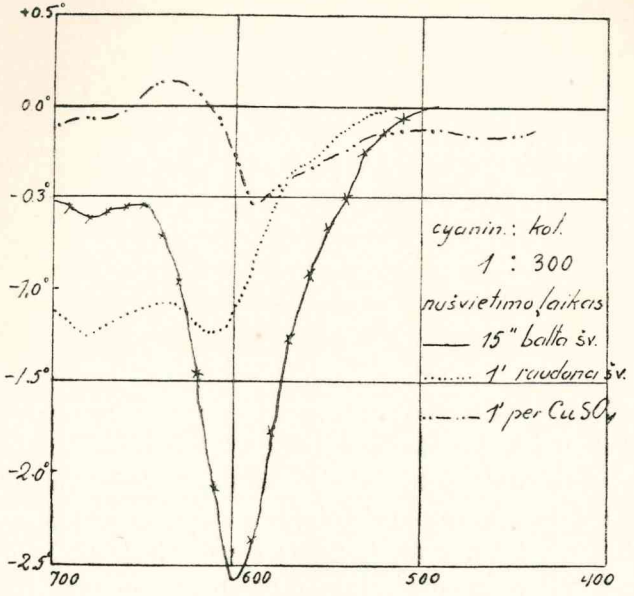
tos pačios dažo koncentracijos, labai pareina nuo rišamo sluoksnio, t. y. kolodijaus kiekio. Juo dažo medžiagos santykis su kolodijaus kiekiu mažesnis, t. y. juo daugiau paimta kolodijaus, juo didesnis tam pačiam nušvietimo laikui fotodichroizmo efektas. Pieš. 6 patiekiama keletas dichroizmo kreivių įvairiems cyanino ir kolodijaus santykiams. Šitos kreivės nustatytos vienodai nušviečiant visus sluoksnius balta poliarizinta šviesa 15". Piešinys aiškiai rodo, kad nuo cyanino ir kolodijaus santykio pareina ne vien efekto didumas, bet žymia dalimi ir kreivių forma. Fotodichroitinių kreivių formos kitimas keičiant cyanino ir kolodijaus santykių kiekius žymiai aiškiau pasireiškia sužadinant fotodichroizmą spalvota šviesa. Pieš. 7 ir 8 atvaizduota dichroitinės kreivės dviejų piešiny 6



Pieš. 7.

pažymėtų sluoksnių, kuriuose cyanino ir kolodijaus santykis yra kaip 1:4,5 ir 1:300. Šitos kreivės nustatytos veikiant sluoksnius balta, raudona ir mėlyna šviesa. Kreivių paženklinimai ir nušvietimo laikas pažymėti piešiniuose. Kaip matyti iš piešinių, didėjant kolodijaus kiekiui, prie tos pačios dažo koncentracijos, auga sluoksnių jautrumas raudonoje spektro daly ir gaunamas stipresnis neigiamas dichroizmas nušviečiant

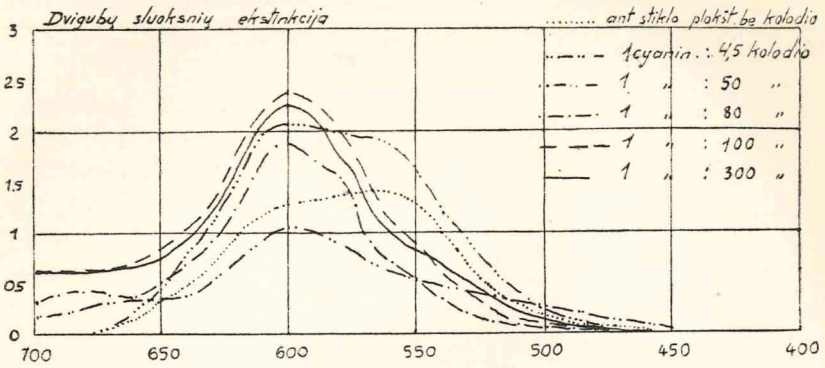
juos raudona šviesa. Bet charakteringiau yra tai, kad sluoksny, kuriame cyanino ir kolodijaus santykis yra kaip 1:300,



Pieš. 8.

gaunamas teigiamas dichroizmas raudonoje spektro daly, veikiant tą sluoksnį mėlyna šviesa. Vidurinių cyanino ir kolodijaus santykių sluoksniai, paveikti mėlyna poliarizinta šviesa, rodė dar stipresnį teigiamo dichroizmo efektą raudonoje spektro daly. Visai toks pat kreivių vaizdas gautas ir etilocyaninokolodijaus sluoksniuose.

Pieš. 9 atvaizduojama tų pačių dvigubų sluoksnių ekstinkcijos kreivės. Kuri kreivė kuriam sluoksniui priklauso ir cyanino su kolodiju santykis pažymėtas piešiny. Lyginant dichroitines kreives (pieš. 6) su ekstinkcijos kreivėmis, nesunku pastebėti šiokį toki bendri požymiai. Visų pirma metasi į akis absorbcijos padidėjimas raudonoje spektro daly tų sluoksnių, kuriuose yra didesni kolodijaus kiekiai. Lygiagrečiai su šituo absorbcijos padidėjimu auga dichroizmas raudonoje spektro daly nušviečiant sluoksnius balta arba raudona šviesa. Be to, atsirandant absorbcijai raudonoje spektro daly, prasideda ir pamažu auga sluoksnio jautrumas teigiamam dichroizmui su-



Pieš. 9.

sidaryti. Toliau, išskyrus gryno cyanino be kolodijaus ir su labai mažu jo kiekiu sluoksnius, kurių pirmas visai nerodo fotodichroizmo ir kiti terodo tik silpną, vis dėl to žymu šioks toks lygiagretiškumas tarp absorbcijos didumo ir dichroitinio efekto stiprumo. Pav., silpniausį fotodichroizmo efektą rodo sluoksnis 1:50. Pieš. 9 matome, kad šito sluoksnio ir absorbcija yra mažiausia. Nors bendrai, tai fotodichroitinio efekto didumą daugiausia nulemia rišamojo sluoksnio kiekis.

Piešiny 9 krinta į akis dar vienas charakteringas požymis, būtent tas, kad nors visuose sluoksniuose buvo paimta tas pats dažo kiekis, tačiau sluoksnių absorbcija labai nevienoda. Mažiausią absorbciją rodo viduriniai sluoksniai (1:50; 1:80). Tolimesni bandymai parodė, kad šitas reiškinys yra charakteringas visiems vidutinės ir didesnės kolodijaus koncentracijos sluoksniams ir pareina nuo paruoštų sluoksnių džiūvimo laiko. Juo sluoksnis džiovinamas ilgiau, juo bendroji jo absorbcija yra mažesnė ir juo labiau padidėja absorbcija raudonoje spektro daly. Be džiūvimo laiko, į tą patį reiškinį turi įtakos eterio ir alkoholio kiekis. Minėtoms įtakoms vaizdžiau iliustruoti patiekiamas toks bandymas: buvo paruošti 4 tos pačios cyanino ir kolodijaus koncentracijos sluoksniai, kurių santykis buvo paimtas kaip 1:100. Tam tikslui ant 6×9 cm. didumo plokštelių buvo užpilama: 1) 1 ccm. 0,1% cyanino +3,3 ccm. 3% kolodijaus;

1a) greit po ventiliatorium džiovintas sluoksnis,

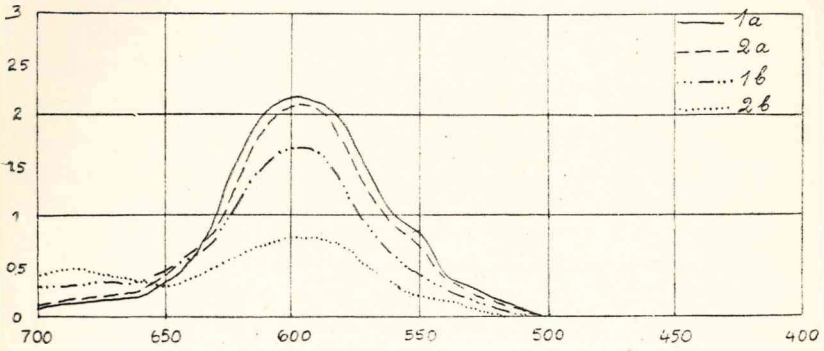
1b) išlėto kambary, maždaug 2 val., džiovintas sluoksnis;

2) 1 ccm. 0,1% cyanino +3,3 ccm. 3% kolodijaus +3,7 eterio ir alkoholio, kurių santykis kaip 1:1.

2a) greit po ventiliatorium džiovintas sluoksnis;

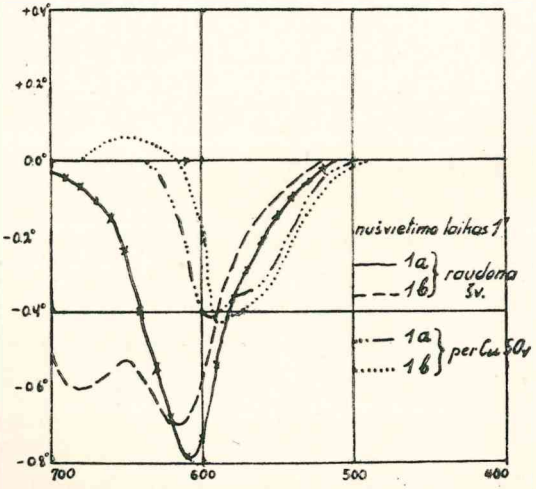
2b) išlėto kambary, apie 2 val., džiovintas sluoksnis.

Piešiny 10 atvaizduota šitų sluoksnių ekstinkcijos, o pieš. 11 ir 12 dichroitinės kreivės, nušviečiant tuos sluoksnius rau-



Pieš. 10.

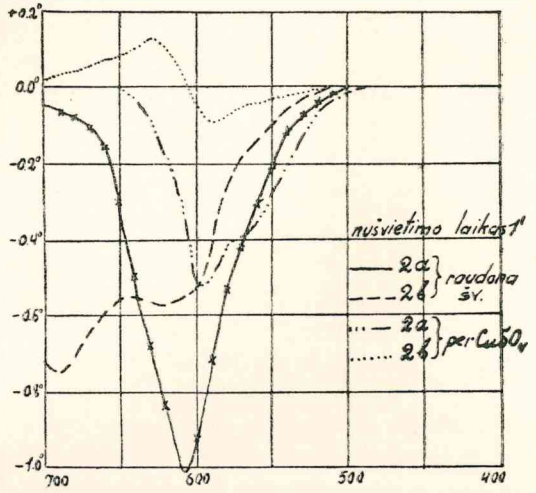
dona ir mėlyna šviesa. Kuriam sluoksniui kuri kreivė priklauso ir nušvietimo laikas pažymėti piešiniuose. Už vis didesnis



Pieš. 11.

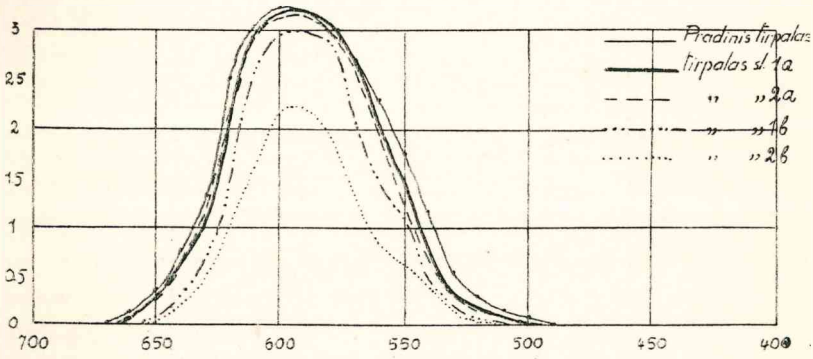
absorbcijos sumažėjimas normaliame maksimume ir padidėjimas raudonoje spektro daly yra tame sluoksny, prie kurio bu-

vo pridėta 3,7 ccm. eterio ir alkoholio ir džiovintas išlėto (sluoksnis 2b). Pieš. 11 ir 12 matosi dar ryškiau, kaip kinta



Pieš. 12.

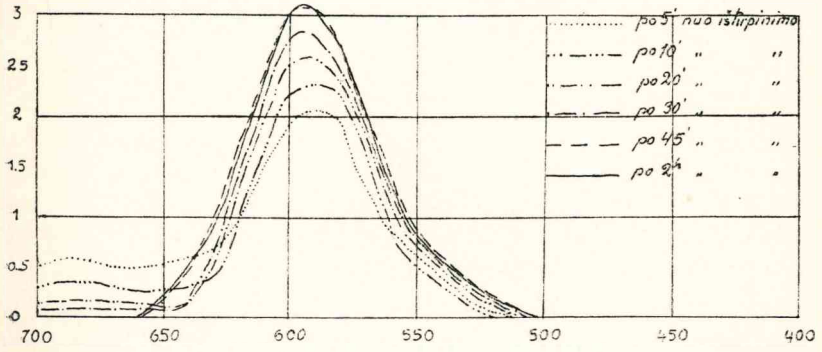
dichroitinių kreivių forma, keičiantis sluoksnio absorbcijos spektrui. Kad absorbcijos atsiradimas raudonoje spektro daly



Pieš. 13.

yra priežastis stipraus neigiamo fotodichroizmo atsiradimo ilgųjų spektro bangų pusėje, apšviečiant sluoksnius raudona šviesa, ir teigiamo fotodichroizmo susidarymo apšviečiant mėlyna šviesa, iš patiektų kreivių dar daugiau pasitvirtina.

Kaĩ dėl absorbcijos mažėjimo, tai tenka manyti, kad ilgesnio sluoksnių džiovimo metu dalis dažo medžiagos suskyla. Šitą mintį patvirtina sluoksnių tirpalų ekstinkcijos kreivės pieš. 13. Aukščiau aprašytieji 6×9 cm. didumo sluoksniai, jiems visiems išdžiūvus, buvo tirpinami 25 ccm. eterio ir alkoholio (1:1) ir šitų tirpalų buvo nustatoma absorbcija (tirpalo sluoksnio storumas 1,9 cm.). Lyginant pieš. 10 su 13 ryškiai matyti, kad sluoksnių tirpalų absorbcijos yra visiškai proporcingos kietų sluoksnių absorbcijoms. Reiškia, ilgesnio džiūvimo metu sumažėjusi sluoksnio absorbcija nebeatsistato, t. y. dažo kiekis tame pačiame tūry sumažėja. Antras labai charakteringas reiškinys, tai absorbcijos pražuvimas raudonoje spektro daly sluoksnį ištirpinus. Šitas vaizdžiai matosi iš eks-

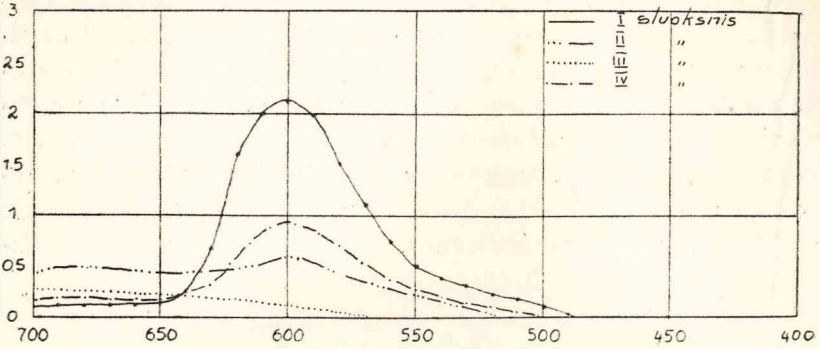


Pieš. 14.

tinkcijos kreivių sluoksnio ir jo tirpalo pažymėto ženklu 2b (pieš. 10 ir 13). Įdomu tai, kad čia antrasis absorbcijos maksimumas, raudonoje spektro daly atsiradęs ilgesnio sluoksnių džiūvimo metu, sluoksnį ištirpinus etery ir alkoholy, pražūva ne staigiai, bet iš lėto, maždaug, per 30—40'. Tai ryškiai atvaizduoja tirpalo ekstinkcijos kreives, nustatytas per įvairius laikotarpius nuo sluoksnio ištirpinimo, pieš. 14. Kuriuo laiku nuo ištirpinimo kurĩ kreivė nustatyta, yra pažymėta pešiny. Čia sluoksniai buvo gaminti visiškai taip pat, kaip auksčiau aprašytas sluoksnis 2b. Išdžiūvus, buvo tirpinami 25 ccm. eterio ir alkoholio ir per pažymėtus piešiny nuo ištirpimo laikotarpius buvo matuojama absorbcija.

Džiovinant aprašytousius cyanino-kolodijaus sluoksnius dar lėčiau, apvožus juos stikliniu indu, blukimas vyksta toliau,

ir išdžiūvę sluoksniai tampa visai bespalviai. Sluoksnis pasidaro visai bespalvis, jeigu jis sudžiūsta ne greičiau kaip per 9—10 valandų. Charakteringa yra dar tas, kad nepastebima jokių stipresnių blukimo žymių, kol sluoksnis nesukietėja. Stipriausias blukimas prasideda tik tada, kada sluoksnis jau

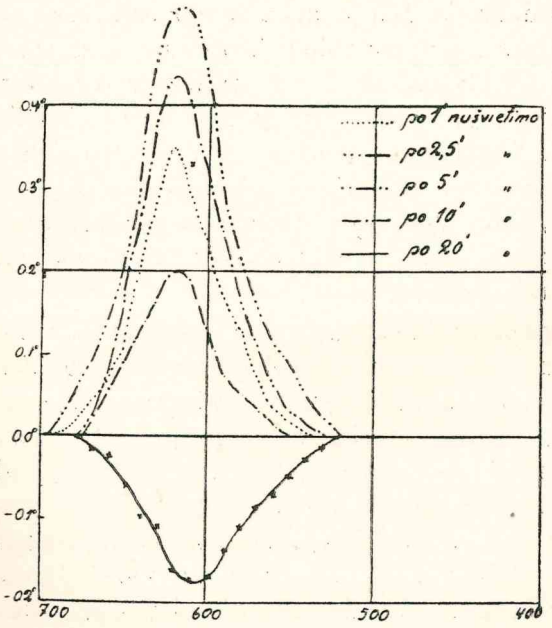


Pieš. 15.

visiškai sustingsta ir baigia iš jo garuoti paskutinės eterio ir alkoholio liekanos. Tai dalinai atvaizduoja 15 pieš. patiektosios keturių sluoksnių ekstinkcijos. Visuose sluoksniuose cyanino ir kolodijaus koncentracijos lygios, būtent: 1 ccm. 0,1% cyanino +3,3 ccm. 3% kolodijaus +3,7 ccm. eterio alkoholio (1:1) ant 6×9 cm. plokštelės. Sluoksnis I buvo džiovintas staigiai po ventiliatorium; sluoksnis II buvo išdžiovintas per 3 val.; sluoksnis III per 9 val ir sluoksnis IV buvo džiovinamas visai išlėto, sustingo tik per 24 valandas, ir tik tada buvo baigiamas džiovinti staigiai po ventiliatorium. Kuri kreivė kuriam sluoksniui priklauso, pažymėta piešiny. Išbrėžtoji punktiru kreivė yra III keturgubo sluoksnio ekstinkcija. Kreivės pakilimas net ir raudonoje spektro daly yra toks mažas, kad viengubas sluoksnis šviesos veik visai neabsorbuoja ir atrodo visiškai bespalvis. Panašūs bandymai buvo pakartoti keletą kartų ir gauti tie patys duomenys.

Darbo eigoje buvo pastebėta, kad išblukę nuo lėto džiūvimo ir visiškai bespalviai sluoksniai dienos šviesoje vėl nusidažo ir atgauna savo pirmykštę žalsvai melsvą spalvą. Šita spalva nebūna tokia intensinga, kaip tos pačios koncentracijos greit džiovintųjų sluoksnių, bet yra ryški ir visai gerai matoma. Tie patys bespalviai sluoksniai paveikti balta arba mėly-

na poliarizinta šviesa, taip pat ryškiai nusidažo ir susidaro stiprus fotodichroizmas. Bet ypatingai charakteringa yra tai, kad šits susidaręs fotodichroizmas visame naujai nuo šviesos nusidažiusio sluoksnio absorbcijos spektre būne ne neigiamas, bet teigiamas. Nuo ilgesnio džiūvimo išblukusieji, visiškai bespalviai sluoksniai ilgesnį laiką paveikti balta arba mėlyna šviesa, iš pradžių, kaip jau buvo sakyta, nusidažo, jų spalvos intensingumas pasiekia tam tikrą maksimumą ir toliau, šviesos poveiky, vėl pradeda blukti. Šitas šviesos poveiky nusidažimo ir vėl išblukimo procesas vyksta gana greit; per keliolika minučių. Lygiagrečiai sluoksnių fotochemiškoms atmainoms kinta ir fotodichroizmas. Nušvietimo pradžioje, kaip buvo minėta, atsiradęs teigiamas fotodichroizmas iš lengvo didėja. Veikiant sluoksnį poliarizinta šviesa dar ilgiau, teigiamas fotodichroizmas pradeda mažėti, pereina per nulį ir susidaro neigiamas fotodichroizmas. Neigiamas fotodichroizmas



Pieš. 16.

auga su nušvietimo laiku jau normaliu, pradžioje aprašytuoju keliu. Ypatingai charakteringa tai, kad susidariusio teigiamo fotodichroizmo maksimumas atitinka sluoksnio nusidažymo

maksimumą. Pradėjus sluoksniui per ilgesnį nušvietimo laiką vėl blukti, teigiamas fotodichroizmas pradeda mažėti ir pereina į neigiamą. Šitie fotodichroizmo kitėjimai pareinanti nuo apšvietimo laiko atvaizduoti piešiny 16. Čia dichroizmo kreivės yra gautos nušviečiant mėlyna poliarizinta šviesa. Kuri kreivė atitinka vieną ar kitą nušvietimo laiką, pažymėta piešiny. Visiškai identiškos kreivės gauta ir baltos šviesos poveiky. Jeigu suminėtieji, lėto džiūvimo metu išblukusieji sluoksniai veikiami raudona poliarizinta šviesa, tai jie nenusidažo ir fotodichroizmo visiškai neatsiranda. Vis tiek kokio ilgumo juos apšviesi, visą laiką jie pasilieka bespalviai. Vadinasi, šiame atsitikime raudona šviesa nesukelia jokios fotochemiškos akcijos, todėl ir fotodichroizmo nesužadina.

Jeigu aprašyti cyanino-kolodijaus sluoksniai lėto džiūvimo metu tik dalinai teišblunka, tai, kaip jau buvo vaizduojama, jų fotodichroitinis jautrumas raudonoje spektro daly būna daug didesnis. Baltos arba raudonos šviesos poveiky atsiranda antras neigiams fotodichroizmo maksimumas raudonoje spektro daly, o mėlynos šviesos poveiky atsiranda toje pačioje raudonoje spektro daly teigiamas fotodichroizmas. Aprašytieji bandymai, ypač su visiškai išblukusiais sluoksniais, aiškiai kalba už tai, kad teigiamas fotodichroizmas atsiranda tada, kada, vykstant fotochemiškiems procesams, sluoksnio absorbcija didėja ir neigiamas dichroizmas, kada sluoksnio absorbcija mažėja.

Be aukščiau minėto, dar buvo sekamas spalvotos medžiagos susidarymo greitumas išblukusiuose nuo ilgo džiūvimo sluoksniuose. Šitas susidarymo greitumas buvo sekamas dichroitiškai, nušviečiant sluoksnius mėlyna poliarizinta šviesa. Iš dichroitinių kreivių formos buvo sprendžiama, kad čia vyksta autosensibilizacijos reakcija. Kada sluoksny spalvotų molekulų labai maža, absorbuojama šviesos nedaug ir reakcija vyksta nepastebimai. Toliau, spalvotų molekulų susidaro vis daugiau ir daugiau, daugiau absorbuojama šviesos, ir reakcijos greitumas staigiai kyla. Vėliau įvyksta pusiausvyra ir po kiek laiko procesą nulemia spalvotų molekulų skilimas, šviesos energijos poveiky.

Lyginant naujai susidariusios substancijos išblukusiuose sluoksniuose neigiamo fotodichroizmo kreivę su kreivėmis nu-

statytomis cyanino-koldijaus greit džiovintuose sluoksniuose (pieš. 11, 12 ir 16) matyti didelis panašumas. Fotodichroizmo kreivių maksimumai yra toje pačioje spektro vietoje. Iš čia seka išvada, kad naujai susidaręs dažas šviesos poveiky yra tas pats cyaninas. Matyti, kad cyaninas kolodijaus sluoksny džiūdamas ne tik skyla, bet dalinai virsta leukocyaninu arba jam gimiringu produktu, kuris šviesoje vėl atvirsta spalvotu cyaninu. Šis naujai susidaręs cyanino dažas yra teigiamo fotodichroizmo atsiradimo priežastimi visame cyanino absorbcijos spektre. Tai yra suprantama, nes teigiamas fotodichroizmas yra ne kas kita, kaip sluoksnio ekstinkcijos padidėjimas sužadinančios šviesos elektriško vektoriaus vibracijų linkme. O kadangi fotochemišką akciją sužadina šviesos elektriškas vektorius, tai šito vektoriaus vibracijų linkme pirmučiausia ir susidaro dažas.

Trumpai suglaudus visą tai, kas apie cyaniną buvo pasakyta, galima padaryti šios išvados: cyaninas kolodijaus sluoksniuose lengvai blunka lėto džiūvimo metu, arba veikiant išdžiūvusius sluoksnius balta, mėlyna ir raudona šviesa. Blukimo procesas yra komplikuotas ir reakcijos produktai nežinomi. Viena aišku, kad cyanino blukimo metu susidaro koks tai spalvotas tarpinis produktas, absorbuojąs šviesą raudonoje spektro daly. Šito tarpinio produkto absorbcijos maksimumas yra tarp 680—690 m μ. Matyti, šis produktas susidaro ne tik blunkant dažui lėto džiūvimo metu, bet ir šviesos poveiky. Minėtas tarpinis produktas yra taip pat fotochemiškai labai jautrus ir veikimas balta arba raudona šviesa greit išblunka. Jo blukimo išdava yra neigiamo fotodichroizmo susidarymas raudonoje spektro daly. Jeigu cyanino sluoksnis yra veikiamas mėlyna šviesa, tai mėlyna šviesa susidarančio tarpinio produkto absorbcijos spektro nepasiekia, bet dar stipriai užgriebia paties cyanino spektrą. Todėl cyaninas blunka ir sukelia neigiamą fotodichroizmą geltonoje ir žalioje spektro daly, o tarpinis produktas kaupiasi, sluoksnio absorbcija raudonoje spektro daly didėja ir susidaro raudoname spektro rajone stiprus teigiamas fotodichroizmas. Jeigu cyanino sluoksnis visiškai išblunka jau lėto džiūvimo metu, tai susidaręs koks tai bespalvis cyanino derivatas, šviesos poveiky, virsta atgal cyaninu ir visame cyanino absorbcijos spektre sukelia vien teigiamą di-

chroizmą. Kai dėl tarpinio produkto su absorbcijos maksimumu ties 680—690 mμ., prigimties, tai nieko tikra pasakyti negalima. Viena tik aišku, kad šitas produktas susidaro ant kolodijaus pluoštų paviršiaus ir tik ant to paviršiaus jis tegali pasilikti ilgesnį laiką. Suardžius kolodijaus pluoštų struktūrą, tirpinant sluoksnį etere ir alkoholy, tarpinis produktas, kaip rodo pieš. 14 ekstinkcijos kreivės, atvirsta atgal cyaninu.

Aukščiau aprašytieji cyanino-kolodijaus sluoksnių tyrimai neabejotinai parodė, kad neigiamas fotodichroizmas yra fotochemiško dažo skilimo išdava, o teigiamas dichroizmas atsiranda naujam dažui susidarant. Perkeliant šitą pastebėjimą kitiems dažams, tektų laukti, kad įvairios bespalvės medžiagos, virstančios šviesos poveiky spalvotomis, rodytų vien tik teigiamą fotodichroizmą. Tuo įsitikinti buvo pasinaudota dar senesniais O. Gros'o[28]) ir naujesniais König'o[29]) ir Carol'o[30]) darbais. Minėtieji autoriai nustatė, kad daugelio dažų leukobazės, šviesos poveiky virsta spalvoto dažo forma. Šiam tikslui buvo imta keletas flourescejino eilės dažų leukobazių, metileno mėlio, malachito žalymo, fuksino, rodamino ir kitų. Įvairūs minėtų leukobazių kiekiai buvo maišoma su kolodiju ir želatina, gaminama kieti sluoksniai ir veikiama balta bei spalvota poliarizinta šviesa. Nors visų šitų leukobazių fotochemiškas jautrumas pasitvirtino ir sluoksniai šviesos poveiky nusidažydavo, tačiau teigiamo fotodichroizmo nepastebėta. Veikiant leukobazių kolodijaus ir želatinos sluoksnius poliarizinta šviesa ilgesnį laiką, pastebėta neigiamo fotodichroizmo žymės. Neigiamas fotodichroizmas pradeda atsirasti tik tada, kada sluoksnis nusidažo jau visiškai ryškiai, ir sluoksnio spalva nuo tos pačios šviesos vėl pradeda blukti.

Aprašytasis tyrinėtųjų leukobazių kolodijaus ir želatinos sluoksniuose fotodichroitinis elgesis nepatvirtino to apibendrinimo, kuris, išeinant iš cyanino stebėjimų, buvo bandomas perkelti kitiems dažams. Tai galima aiškinti tik dvejopu būdu. Pirma, kad poliarizintos šviesos poveiky susidaranti spalvota medžiaga nėra teigiamo fotodichroizmo atsiradimo priežastis

---

[28]) Oscar Gros, Zeitschr. f. physikal. Ch. Bd. 37, p. 157 (1901).

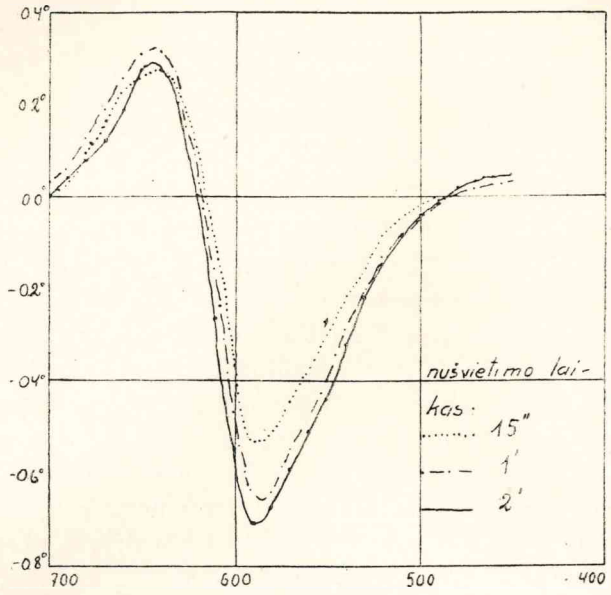
[29]) König, Zeitschr. f. angewandte Ch. Bd. 17, p. 1633 (1904)

[30]) Caroll, The Journal of physical Chemistry Vol. XXX, p. 130 (1926).

ir kad teigiamas fotodichroizmas atsiranda veikiant visiškai kitiems, dar nežinomiems veiksniams. Pastebėtasis cyanino sluoksniuose lygiagretiškumas tarp teigiamo fotodichroizmo atsiradimo ir naujos spalvotos medžiagos susidarymo yra grynai pripuolamas reiškinys. Antra, galima manyti, kad minėtų dažų leukobazės kolodijaus ir želatinos sluoksniuose yra visiškai kitoje būklėje, negu bespalvis cyanino išblukimo produktas, susidaręs šviesos poveiky. Kad antra nuomonė yra patikimesnė, tai patvirtina daugelis atliktų bandymų su frifenilio metano eilės ir kitais dažais. Kai dėl būklės skirtingumo tarpinio cyanino blukimo produkto ir tyrinėtų leukobazių kolodijaus bei želatinos sluoksniuose tenka štai kas pasakyti: leukobazės oksidinasi šviesoje ne tik kolodijaus arba želatinos sluoksniuose, bet ir vandeny. Vadinasi, leukobazių fotooksidacija vyksta homogeniniuose tirpaluose ne mažesniu greitumu, kaip kietuose sluoksniuose ir šitai reakcijai visai nereikalingas kontakto paviršius. Tuo tarpu cyaninas ir jo tarpinis produktas fotochemiškai kinta tik kietame sluoksny. Cyanino fotochemiškos atmainos vyksta ant kieto kolodijaus pluoštų paviršiaus. Vadinasi, pagrindinis skirtumas yra tas, kad leukobazių fotooksidacija gali vykti vienodai visame sluoksny, tuo tarpu cyanino tarpinio produkto fotochemiškai kinta tik tos molekulos, kurios šiokiu ar tokiu būdu yra susirišusios su kolodijaus pluoštine struktūra.

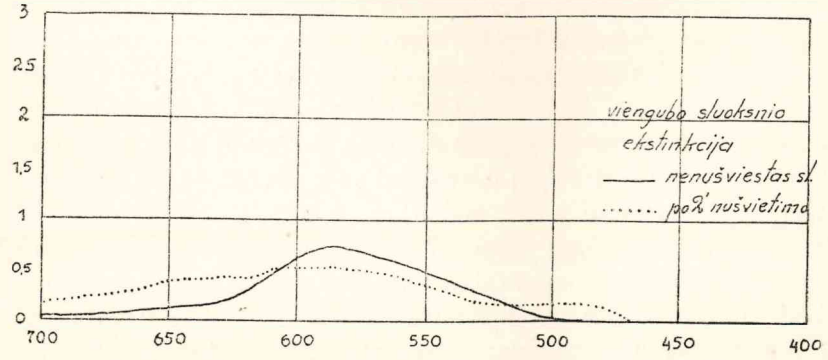
Visi tirtieji trifenilio metano eilės dažai kolodijaus sluoksniuose rodė teigiamą fotodichroizmą paveikti jau balta poliarizinta šviesa. Tie patys sluoksniai spalvotos šviesos poveiky teigiamą fotodichroizmą rodė dar stipresnį ir jis atsirasdavo įvairiose spektro dalyse. Čia, kaip ir cyanino sluoksniuose, sąryšis fotodichroizmo su fotochemišku dažų kitimu dar daugiau pasitvirtino. Pavyzdžiui, metilo violeto kolodijaus sluoksniai būna mėlynai violetinės spalvos. Veikiant juos balta poliarizinta šviesa, virsta melsvai žalios spalvos ir atsiranda teigiamas fotodichroizmas raudonoje ir neigiamas geltonoje ir žalioje spektro dalyse. Pieš. 17 atvaizduota trys tokios fotodichroitinės kreivės, nustatytos paveikus metilo violeto kolodijaus sluoksnį balta poliarizinta šviesa 15″, 1′ ir 2′ minutes. Čia pat pieš. 18 patiekiama to paties sluoksnio ekstinkcijos kreivės: tolydinė linija vaizduoja neapšviesto sluoksnio eks-

tinkciją ir punktirų linija po dviejų minučių nušvietimo balta poliarizinta šviesa. Sąryšis fotodichroizmo su absorbcijos pa-



Pieš. 17.

kitėjimu labai ryškus. Po 2' nušvietimo vidurinėje spektrų dalyje absorbcija ryškiai sumažėjusi, todėl čia yra susidaręs neigiamas fotodichroizmas, o raudonoje ir mėlynoje spektro dalyse absorbcija yra padidėjusi ir šiose dalyse matome ryškų teigiamą fotodichroizmą. Pieš. 17 ir 18 atvaizduoti sluoksniai



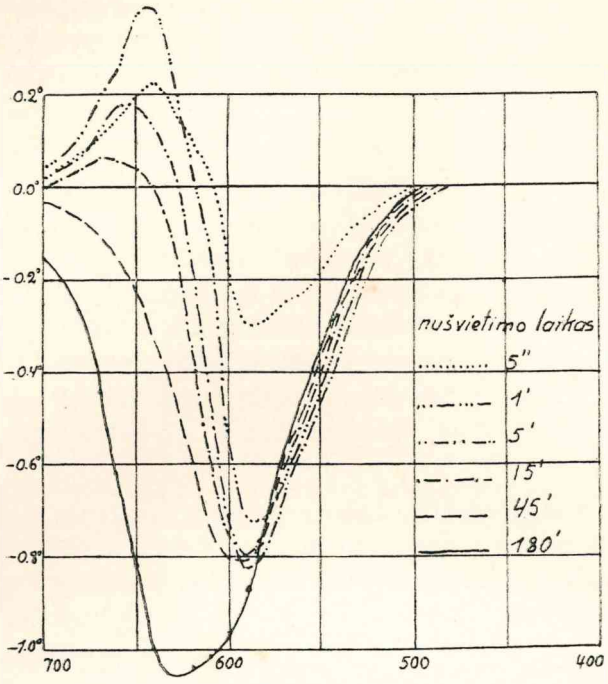
Pieš. 18.

buvo tokios koncentracijos: 1 ccm. 0,1% metilo violeto +3,3 ccm. 3% kolodijaus +3,7 ccm. eterio-alkoholio (1:1) ant 6×9 cm. plokštelės. Čia pat pravartu pažymėti, kad metilo violeto-kolodijaus sluoksniai, atvirkščiai cyanino sluoksniams, džiūdami ilgesnį ar trumpesnį laiką visai nesikeičia. Tačiau kolodijaus kiekis ir šiam dažui vaidina gana žymų vaidmenį. Didinant kolodijaus kiekį sluoksnio fotodichroitinis jautrumas didėja ir gaunama žymiai stipresnis dichroitinis efektas.

Labai panašūs fotodichroitiniai efektai gaunama ir fuksino-kolodijaus sluoksniuose. Čia taip pat jau vien baltos poliarizintos šviesos poveiky susidaro teigiamas fotodichroizmas šviesiai raudonoje spektro daly ir neigiamas geltonoje ir žalioje spektro dalyse. Fuksino-kolodijaus sluoksnių spalva taip pat ryškiai kinta: šviesiai raudona spalva pereina į tamsiai karmininę. Reiškia padidėja sluoksnio absorbcija oranžinėje ir šviesiai raudonoje spektro daly ir sumažėja geltonoje ir žalioje.

Tiek metilo violeto, tiek ir fuksino sluoksniuose ekstinkcijos sumažėjimas pirminio dažo absorbcijos spektro rajone ryškiai kalba už tai, kad pirminis dažas fotochemiškai kinta. Žymus ekstinkcijos padidėjimas oranžinėje ir raudonoje spektro daly nurodo, kad pirminio dažo fotochemiško skilimo metu susidaro koks tai tarpinis produktas, kuris šiame spektro rajone pradeda stipriau absorbuoti šviesą ir sukelia teigiamą fotodichroizmą. Tačiau tiek metilo violeto, tiek ir fuksino suminėtieji tarpiniai produktai yra fotochemiškai jautrūs ir, paveikti šviesa ilgesnį laiką, dichroitiškai blunka. Šitą mintį patvirtina tas reiškinys, kad ilgesnį laiką nušviestuose naturalia balta šviesa sluoksniuose, teigiamo fotodichroizmo sužadinti nebepavyksta. Reiškia pirminis dažas žymiai išsiaikvoja, jo tolimesnis fotochemiškas skilimas vyksta labai pamažu ir tarpinio produkto fotochemiškai suskyla daugiau, negu jo susidaro per laiko vienetą. Be to, jeigu tą patį sluoksnį veikti ilgesnį laiką balta vien poliarizinta šviesa, tai tarpinio produkto absorbcijos spektro daly teigiamas fotodichroizmas pamažu pereina į neigiamą. Pieš. 19 atvaizduota dichroitinių kreivių eilė, nustatytų tame pačiame sluoksny įvairiems nušvietimo laikams. Nušviečiama buvo balta poliarizinta šviesa. Čia metilo violeto ir kolodijaus kiekiai tie patys kaip ir pieš. 17. Šiame

atsitikime perėjimas teigiamo dichroizmo į neigiamą, didinant apšvietimo laiką, be abejojimo kalba už tarpinio produkto fotochemišką jautrumą. Net neigiamo dichroizmo maksimumas,



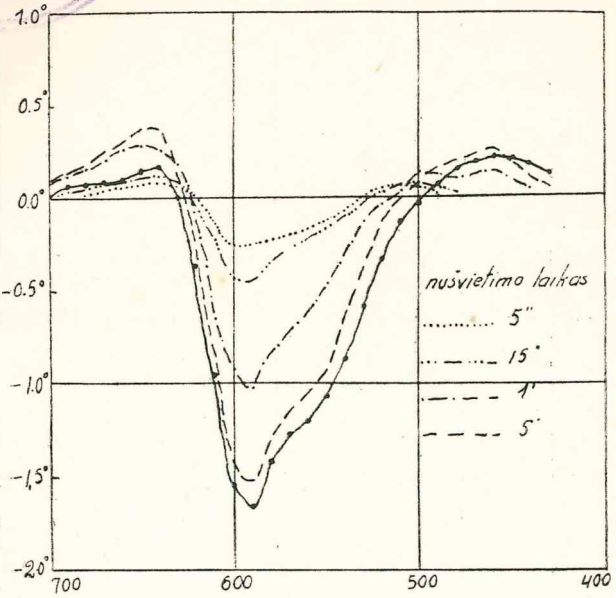
Pieš. 19.

kuris visuomet atitinka pirminio dažo absorbcijos maksimumą, po 180' nušvietimo yra virš 40 mμ. pasistumęs į raudoną spektro pusę.

Kas buvo kalbėta iki šiol apie metilo violeto ir fuksino-kolodijaus sluoksnius, reikėtų pakartoti ir kitiems tyrinėtiems trifenilio metano eilės dažams: kristalo violetui, šprito mėliui, vandens mėliui, viktoria mėliui ir kt. Tačiau visi šitie dažai rodo labai panašius fotochemiškus ir fotodichroitiškus reiškinius. Sluoksnių ekstinkcijos ir fotodichroitinės kreivės yra labai panašios, tik maksimumai būna truputį pasistūmę į vieną ar kitą spektro galą. Todėl, apleisdami šituos bandymų davinius, bandysime trumpai aptarti jau keletą kartų minėtus tarpinius produktus.

Visų pirma reikia pabrėžti, kad minėtųjų trifenilio metano eilės dažų fotochemiškas ir fotodichroitiškas jautrumas

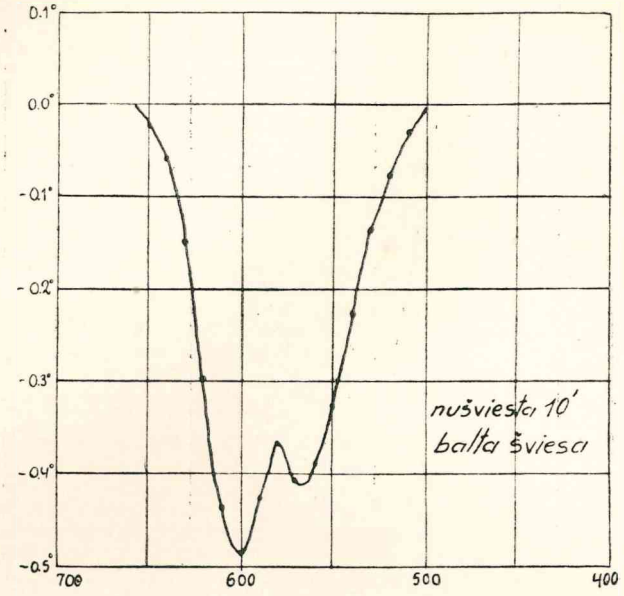
želatinos sluoksniuose yra daug mažesnis negu kolodijaus. Be to pati dichroizmo kreivių forma yra visai kita. Pieš. 20 atvaizduoja fotodichroitines kreivių kristalo violeto-kolodijaus



Pieš. 20.

sluoksny, ir pieš. 21 to paties kristalo violeto želatinos sluoksny. Palyginus abu piešinių metasi į akis ryškus skirtumas. Visų pirma efekto didumas želatinos sluoksny po 10 minučių nušvietimo yra, maždaug, toks pat kaip kolodijaus sluoksny po 15 sekundų nušvietimo. Antra kristalo violetas želatinoje blunka stačiai be jokio spalvos pakitėjimo. Vadinasi, želatinos sluoksny nesusidaro jokių spalvotų tarpinių fotochemiškų skilimo produktų. Užtat čia nematome nė pėdsakų teigiamo fotodichroizmo: visame dažo absorbcijos spektre tik neigiamas dichroizmas. Šitie reiškiniai kalba už tai, kad kolodijaus sluoksniuose vyksta visiškai kiti fotochemiški procesai, negu želatinoje. Reiškia, į šitos eilės dažų fotochemiškų procesų kryptį lemiamos reikšmės turi rišamasis sluoksnis. Visų pirma kyla mintis, kad šito reiškinio priežastis gali būt kolodijaus nitro grupės. Į tai autoriaus dėmesį atkreipė prof. Reddelien'as. Pasak jo, celloidino išdirbiniai, dažyti trifenilio metano eilės dažais esą labai nepatvarios spalvos. Jo nuomone,

čia greičiausia reaguoją su dažais šviesos poveiky nitrintos celulozos nitro grupės. Kyla klausimas, kokie šiame atsitikime gali susidaryti fotochemiškų reakcijų produktai. Čia šioki to-

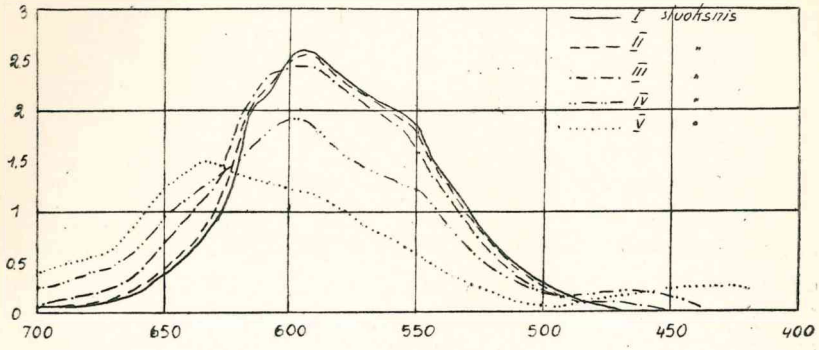


Pieš. 21.

kį nurodymą gali duoti dažų sudėtis ir jų reagavimas su rūgštimis.

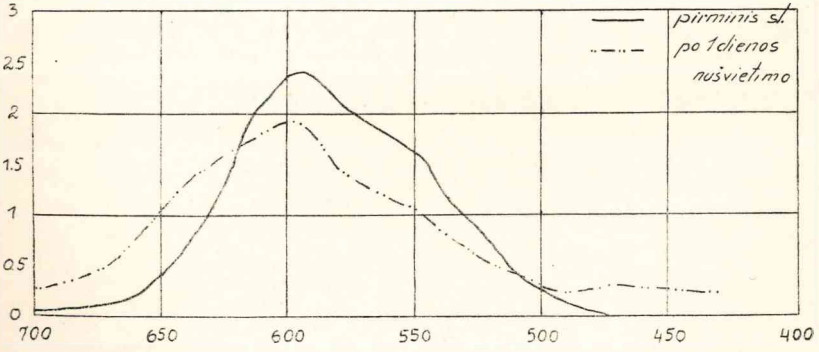
Visi aukščiau minėtieji trifenilio metano celės dažai turi amino grupes. Dalinai nustatyta, kad veikiant minėtus dažus rūgštimis, jos reaguoja su dažų amino grupėmis ir sudaro antrines ir tretines druskas. Įvedant rūgšties grupių daugiau, dažo molekulinis svoris didėja ir absorbcijos spektras stumiasi į ilgųjų bangų pusę. Kas dėl antrojo absorbcijos maksimumo, pasirodančio mėlynoje ir violetinėje spektro daly, tai tenka manyti, kad pirminio dažo šitas maksimumas yra artimiausioje ultravioletinėje ir prijungiant rūgštį pamažu išsistumia į matomąją spektro dalį. Deja, suminėtųjų dažų druskų absorbcijos spektrų literatūroje surasti nepavyko. Kadangi jų tikslus gaminimas būtų užėmęs labai daug laiko, be to, vyriausias autoriaus tikslas buvo ne dažų gaminimas ir jų sąstato nagrinėjimas, bet tik fotodichroizmo fenomeno aiškinimas,

todėl buvo pasirinktas pats paprasčiausias kelias. Buvo gaminami tos pačios dažo koncentracijos kolodijaus sluoksniai ir prie kiekvieno jų buvo pridedama tam tikras druskos rūgšties kiekis. Druskos rūgštis, ištirpinta alkoholy, buvo pridedama į



Pieš. 22.

skystą dažo ir kolodijaus mišinį prieš užpiliant jį ant plokštelių. Sluoksniams išdžiūvus buvo nustatinėjama jų absorbcija ir tiriama dichroizmo atžvilgiu. Pieš. 22 atvaizduota keleto tokių kristalo violeto-kolodijaus sluoksnių ekstinkcijos kreivės.



Pieš. 23.

Kristalo violeto ir kolodijaus koncentracija visuose ta pati: 1 ccm. 0,02% kristalo violeto +3,3 ccm. 3% kolodijaus +3,7 ccm. eterio ir alkoholio ir + atatinkamas alkoholinės titruotos

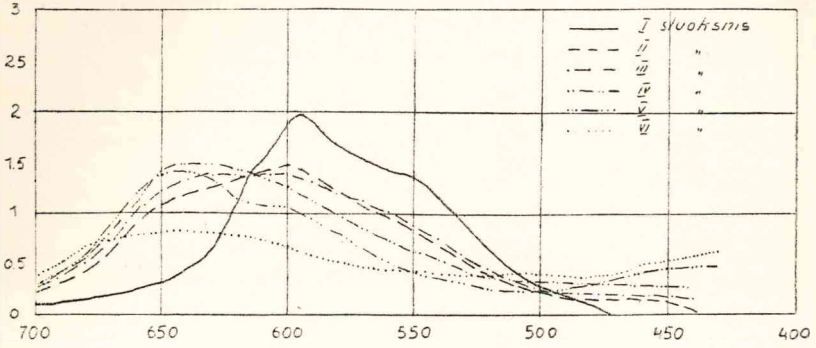
druskos rūgšties kiekis. Druskos rūgšties konc. kiekviename sluosny buvo sekanti:

Sluoksnis	HCl kiekis Milimol.	Milimolių kristalo viol.	Milimol HCl / Milimol. kristalo violeto
I	——	0,00049	0
II	0,00025	„	½
III	0,00050	„	1
IV	0,0010	„	2
V	0,0025	„	5

Kurio sluoksnio kokia ekstinkcijos kreivė, pažymėta piešiny. Žinoma, druskos rūgšties ir kristalo violeto santykiai čia yra labai netikslūs, nes sluoksniams džiūstant dalis druskos rūgšties gali išgaruoti. Greta pieš. 23 atvaizduota to paties kristalo violeto sluoksnio, tik be druskos rūgšties, ekstinkcijos kreivė. Tolydinė linija vaizduoja nenušviesto sluoksnio ekstinkciją ir du taškai brūkšnelis linija — po 1 dienos (gruodžio mėn.) nušvietimo balta dienos šviesa kambary. Palyginę ekstinkcijos kreivę, gautą po vienos dienos nušvietimo (pieš. 23) su ekstinkcijos kreivėmis, gautomis primaišant druskos rūgšties įvairius kiekius (pieš. 22), pastebėsime didelį panašumą. Sluoksnio IV ekstinkcijos kreivė, t. y., kur druskos rūgšties su kristalo violetu santykis lygus 2, yra labai panaši, stačiai identiška, gryno be druskos rūgšties sluoksnio ekstinkcijos kreivei po 1 dienos nušvietimo. Iš čia galima daryti išvadą, kad kristalo violeto kolodijaus sluoksny fotochemiškas kitimas yra labai panašus procesas į chemišką rūgšties veikimą. Matomai, šviesos poveiky atskyla iš kolodijaus nitro grupės ir jungiasi su kristalo violeto amino grupėmis.

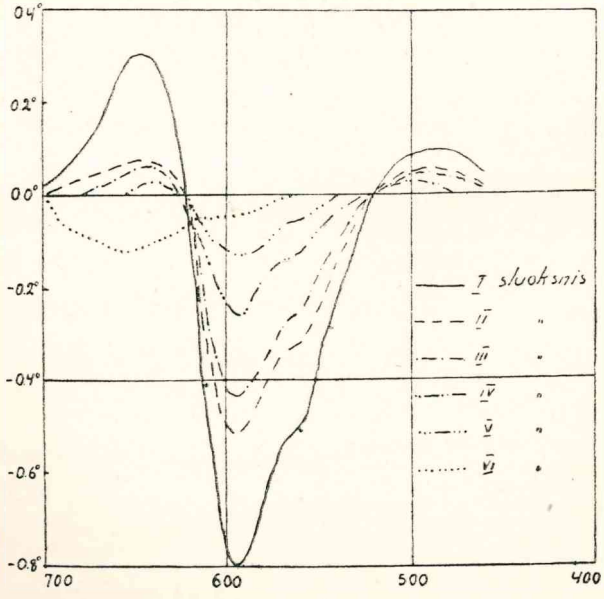
Anksčiau jau matėme, kad trifenilio metano eilės dažams teigiamas fotodichroizmas raudonoje spektro daly iš pradžių auga didėjant nušvietimo laikui, po to vėl pradeda mažėti ir pagaliau pereina į neigiamą dichroizmą (pieš. 19). Vadinasi, pradžioje, kol dar turime pirminį dažą, tai jis reaguoja fotochemiškai su kolodijaus nitro grupėmis ir tarpiniai produktai kaupiasi. Bet vėliau įvyksta pusiausvyra: pirminio dažo kiekis sumažėja ir žymiai padidėja tarpinių produktų kiekis. Pradėjus tarpiniams produktams stipriau absorbuoti

šviesą, prasideda jų fotochemiškas skilimas. Dėl tos priežasties stipresniuose tarpinių produktų absorbcijos rajonuose teigiamas fotodichroizmas pradeda mažėti ir pagaliau pereina į neigiamą. Panašų apsireiškimą pastebime tirdami dichro-



Pieš. 24.

itiniai sluoksnius, pagamintus su druskos rūgštimi. Pieš. 24 vaizduojama ekstinkcijos kreivių eilė, nustatytu tos pačios koncentracijos kristalo violeto sluoksniams su įvairiais druskos rūgšties priemaišų kiekiais. O pieš. 25 vaizduojama tų



Pieš. 25.

pačių sluoksnių fotodichroitinės kreivės po 10' nušvietimo balta poliarizinta šviesa. Sluoksniai buvo gaminami aukščiau aprašytuoju būdu: ant 6×9 cm. didumo plokštelės buvo piliamas mišinys, susidedąs iš 1 ccm. 0,02% kristalo violeto, 3,3 ccm. 3% kolodijaus, 3,7 ccm. eterio - alkoholio (1:1) + tam tikras alkoholinės druskos rūgšties kiekis. Druskos rūgšties kiekiai buvo sekanti:

Sluoksnis	milimolių HCl	Milimolių kristalo viol.	Milimolių HCl / Milimol. kristalo violeto
I	——	0,00049	0
II	0,00102	„	2
III	0,00205	„	4
IV	0,00410	„	8
V	0,0082	„	16
VI	0,090	„	183

Kuriam sluoksniui kuri ekstinkcijos arba dichroitinė kreivė nustatyta, pažymėta yra piešiniuose. Lyginant abiejų piešinių kreives, matyti aiškus taisyklingumas. Iki IV sluoksnio, pakol sluoksnio ekstinkcija raudonoje spektro daly, didinant druskos rūgšties kiekį, dar didėja, tol šitoje spektro daly susidaro teigiamas fotodichroizmas. Nuo V sluoksnio ekstinkcija raudonoje spektro daly pradeda mažėti, todėl ir teigiamo fotodichroizmo nebesusidaro. Tas pats reiškinys pastebima ir mėlynoje spektro daly. Tik mėlynai ir violetinei spektro daliai žmogaus akies jautrumas yra mažesnis ir smulkesni niuansai sunkiau bepastebimi.

Visai panašūs absorbcijos spektrų pasistūmimai ir fotodichroitiniai reiškiniai gauta ir kitiems trifenilio metano eilės dažams kolodijaus sluoksniuose. Iš jų šiek tiek išsiskiria šprito ir vandens mėliai, nes jie nuo druskos rūgšties skyla. Tačiau tuo patim skilimo metu pastebimas absorbcijos maksimumo pasistūmimas ir silpnas absorbcijos padidėjimas mėlynoje ir violetinėje spektro daly. Lygiagrečiai su tuo raudonoje ir mėlynoje bei violetinėje spektro dalyse, apšviečiant neparūgštintus sluosnius, susidaro teigiamas fotodichroizmas. Bendrai reikia pasakyti, kad rūgščių didelis perteklius skaldo visus tirtuosius trifenilio metano eilės dažus. Be to, dažo

spalvai pakeisti tirpale reikalinga rūgšties pridėti keliasdešimt kartų daugiau, negu į sluoksnį. Gaminant sluoksnius, į kuriuos druskos rūgšties buvo dedama, palyginti, nedaug, dažų spalva pasikeisdavo tik baigiant džiūti arba jau išdžiūvus.

Suglaudus visa tai, kas buvo iki šiol pasakyta apie trifenilio metano eilės dažus, seka, kad išeinanti iš cyanino stebėjimų samprotavimai čia pasitvirtino. Dar vaizdžiau paaiškėjo fotodichroitinio efekto sąryšis su fotochemiškais dažų reiškiniais. Galima laikyti įrodytu, kad neigiamas fotodichroizmas atatinka pirminės dažo medžiagos skilimą ir absorbcijos sumažėjimą, o teigiamas — naujos medžiagos susidarymą ir absorbcijos padidėjimą.

Patyrus, kad fotochemiškuose trifenilio metano eilės dažų procesuose kolodijaus nitro grupės vaidina žymų vaidmenį ir, pagaliau, atskilę nuo kolodijaus sudaro su dažais druskas, buvo laukiama, kad įvairūs dažai-indikatoriai, šviesos poveiky keis savo spalvą ir rodys žymų teigiamą dichroizmą. Minėtais samprotavimais pasirėmus buvo bandoma keletas indikatorių, kurių spalva pakinta jau truputį rūgščioje aplinkoje. Šiam tikslui imta: kongo rauda; 4— β — benzopurpurinas ir metiloranžas. Visi šitie dažai kolodijaus sluoksny rodo labai stiprų neigiamą fotodichroizmą, bet teigiamo fotodichroizmo tepastebėta tik menki pėdsakai. Šitas visiškai suprantamas kongo raudai ir 4— β — benzopurpurinui, nes jie šviesoje blunka stačiai be mažiausių spalvos pasikeitimo niuansų. Tačiau metiloranžo spalva šviesoje kinta: oranžinė pereina į raudoną. Bet teigiamo fotodichroizmo metiloranžo kolodijaus sluoksniuose pastebėti nepavyko. Čia susiduriame su panašiu prieštaravimu, kaip ir bespalvių leukobazių sluoksniuose. Be to, šitas dažas vėl rodo savotišką reiškinį. Susidaręs apšvietimo metu fotodichroizmas pra nepastovus: labai greitai mažėja ir per kelioliką, o jei efektas labai didelis, per kelias dešimtis minučių visiškai išnyksta. Daugiausia sumažėja per pirmą nušvietimo minutę. Todėl, jeigu nušvietimo metu, silpnas teigiamas dichroizmas ir susidaro, tai nesuspėjama jo pastebėti, nes išnyksta tuo metu pakol sluoksnis įdedamas į matavimo aparatą. Jeigu minėtųjų dažų sluoksniai ruošiama truputį parūgštinti, tai džiūvimo metu jų spalva pasikeičia: kongo raudos ir 4— β — benzopurpurino gaunama mėlyni ir me-

tiloranžo raudonas sluoksnis. Nors šitie pakeistos spalvos sluoksniai šviesoje labai lengvai blunka, tačiau fotodichroitinį efektą terodo labai mažą. Minėtas parūgštintų sluoksnių fotodichroitiškas nejautrumas, be abejojimo, turi ryšį su teigiamo fotodichroizmo nesusidarymu pirminiuose neparūgštintuose sluoksniuose.

Aukščiau minėtieji bandymai su indikatoriais taip pat nurodo į kolodijaus nitro grupių įtaką fotochemiškam jų blukimui. Kongo rauda ir 4— β — benzopurpurinas nušviečiami nevirsta mėlyna forma todėl, kad mėlynos formos dažas fotochemiškai yra jautresnis už raudonos formos dažą. Kai dėl to, kad parūgštinti sluoksniai terodo labai mažą fotodichroitinį efektą ir kad metiloranžas, virsdamas poliarizintos šviesos poveiky iš oranžinės formos į raudoną, nerodo teigiamo fotodichroizmo, tenka manyti, kad minėtųjų dažų rūgščios formos kolodijaus sluoksny yra neadsorbuotoje būklėje.

IV. Fotodichroizmas ir šviesos absorbcija.

Apie fotodichroizmo sąsają su absorbcijos spektru buvo patiekta daugelis pavyzdžių jau praeitame skyriuje. Daugelis dichroitinių kreivių, nustatytų veikiant sluoksnius balta poliarizinta šviesa, gerai sutampa su absorbcijos kreivėmis. Ne maža atsitikimų kur dichroitinės kreivės yra tikras ekstinkcijos kreivių atspindis su visomis, dar ryškesnėmis, smulkmenomis. Išimtį sudaro trifenilio metano eilės dažai kolodijuje ir pinachromas su ortochromu želatinoje. Ši išimtis pasireiškia tų dažų sluoksniuose, kurie jau baltos šviesos poveiky rodo tam tikrose spektro dalyse teigiamą dichroizmą. Tokių dažų dichroitinės kreivės yra ne paprastos, bet sudėtinės. Jos susideda mažiausiai iš dviejų teigiamo ir neigiamo dichroizmo kreivių. Iš patiektos medžiagos praeitame skyriuje galima buvo lengvai pastebėti, kad neigiamas dichroizmas visada atsiranda pirminio dažo absorbcijos spektro daly, o teigiamas — kaimyninėse spektro dalyse. Tačiau netenka abejoti, kad teigiamas fotodichroizmas dalinai susidaro ir pirminio dažo absorbcijos spektro rajone, jeigu tik fotochemiškos reakcijos produktas toje spektro daly absorbuoja kiek daugiau šviesos.

Bet teigiamas dichroizmas šitoje daly yra visiškai nuslopinamas žymiai stipresnio neigiamo dichroizmo. Vadinasi, tokių dažų fotodichroitinės kreivės yra teigiamo ir neigiamo dichroizmo suma. Kadangi daugumos pirminių dažų ir tarpinių fotochemiškos reakcijos produktų absorbcijos spektrai yra labai arti vienas nuo kito ir dažniausiai vienas kitą dalinai užkloja, tai sužadinant dichroizmą net ir monochromatine šviesa, teigiamo fotodichroizmo nuo neigiamo tiksliai atskirti negalima ir negalima tiksliai nustatyti tarpinių fotochemiškos reakcijos produktų absorbcijos spektrų. Juo labiau, kad tie produktai dažniausiai būna fotochemiškai gana jautrūs ir šviesos poveiky blunka toliau. Vadinasi, nušvietę tokių dažų sluoksnius trumpesnį ar ilgesnį laiką, turime jau nebe vieną pirminį dažą, bet du arba keletą, kurių kiekvienas veikia fotodichroizmo kreivės forma savaip. Žinoma, tokių dažų dichroitinės kreivės kartais gana žymiai skiriasi nuo pirminio dažo ekstinkcijos kreivių. Todėl visai nenuostabu, kad nustačius keletai dažų fotodichroizmo ir ekstinkcijos kreives ir pastebėjus žymesnį nesutapimą buvo padaryta išvada, jog dichroitinių kreivių forma neturi nieko bendra su dažo absorbcijos kreivėmis ir bendrai, kad fotodichroizmo pasiskirstymas spektre nuo absorbcijos spektro nepareina[31]).

Fotodichroizmo nepareinamybė nuo absorbcijos spektro buvo paskelbta pasirėmus pinachromo, ortochromo ir pinacyanolo stebėjimais. Tiesa, šitie dažai rodo taip pat žymų fotodichroizmo ir ekstinkcijos kreivių nesutapimą: fotodichroizmo ir absorbcijos maksimumai yra kitose spektro vietose. Vėliau minėtuosius tris dažus tyrė Kemula[32]). Tarp ko kita jis pastebėjo, kad fotodichroizmo ir ekstinkcijos kreivių nesutapimas pareina nuo dažo koncentracijos. Jeigu prie to paties želatinos kiekio dažo koncentracija yra palyginti didelė, tai dichroitinės krivės maksimumas žaliojoje spektro daly yra daug didesnis už maksimumą oranžinėje daly. Bet jeigu dažo koncentracija yra maža, tai būna atvirkščiai: dichroizmo maksimumas oranžinėje daly būna didesnis už maksimumą žaliojoje

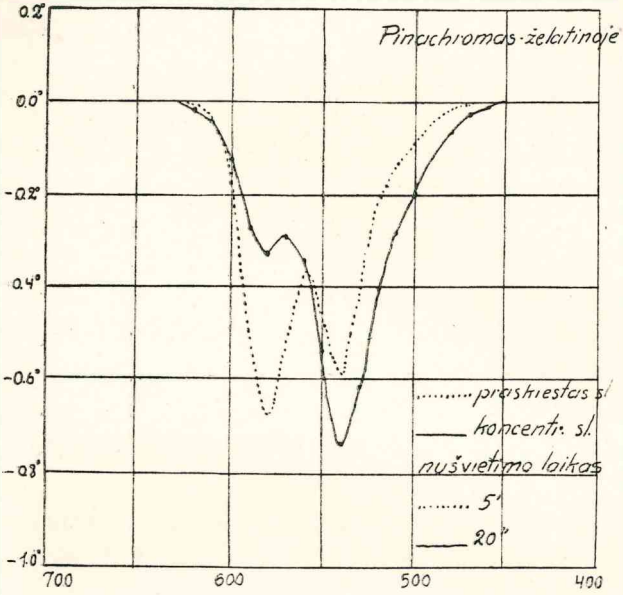
---

[31]) F. Weigert u. M. Nakashima, Zeitschr. f. phisikal. Ch. Abt. B., Bd. 4, p. 258 (1929).

[32]) W. Kemula, Zeitschr. f. physikal. Ch. Abt. B, Bd. 23, p. 305 (1933),

spektro daly. Šitas reiškinys taip ir buvo likęs visai neišaiškintas.

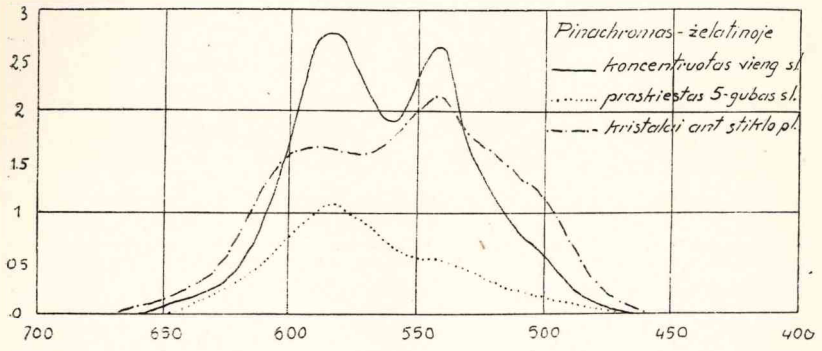
Pakartojus darbo eigoje tą patį eksperimentą, Kemula's pastebėtas reiškinys visiškai pasitvirtino. Iš dauglio bandymų čia atvaizduosime tik vieną, su pinachromu. Kreivės su ortochromu gauta visiškai panašios. Pieš. 26 tolydinė linija vaizduoja didesnių koncentracijų ir punktirų liniją 10 kartų ma-



Pieš. 26.

žesnių koncentracijų fotodichroizmą. Daugiau ir mažiau koncentruoti sluoksniai buvo gaminami vienodai: į 5 ccm. 6% želatinos buvo dedama koncentruotesniems sluoksniams po 0,5 ccm. 0,1%, o mažiau koncentruotiems sluoksniams po 0,5 ccm. 0,01% pinachromo arba ortochromo tirpalo ir užpiliama ant 6×9 cm. plokštelės. Piešiny matyti, kad koncentruotesnių sluoksnių pirmasis dichroizmo maksimumas ties 540 m μ yra žymiai didesnis už antrąjį maksimumą ties 580 mμ. Tuo tarpu su mažesnės koncentracijos sluoksnių dichroizmo maksimumas yra kaip tik atvirkščias. Jau vien tik fotodichroitinės kreivės sako, kad dažo kiekiui mažėjant įvyksta sluoksny kokios tai atmainos, kurios keičia pirminio dažo optiškas ypatybes. Šitos

atmainos pastebimos ir sluoksnių absorbcijoje. Pieš. 27 atvaizduota tų pačių sluoksnių ekstinkcijos kreivės. Tolydinė linija vaizduoja koncentruotesnio viengubo sluoksnio, punktirų liniją 10 kartų mažesnės koncentracijos 5-gubo sluoksnio ekstinkciją ir taškas brūkšnelis — ekstinkcijos kreivę pinachromo kristalų, iškristalintų ant stiklo plokštelės. Šios kreivės rodo, kad absorbcijos spektro forma kinta ta pačia prasme



Pieš. 27.

kaip ir fotodichroizmas. Koncentruotesnių sluoksnių pirmas absorbcijos maksimumas ties 540 m μ. yra beveik lygus antrajam maksimumui ties 580—590 m μ. Tuo tarpu mažesnės koncentracijos sluoksniuose pirmas absorbcijos maksimumas beveik visiškai išnyksta ir dominuoja tik antras maksimumas ties 580 m μ. Pieš. 27 nesunku matyti, kad didėjant dažo koncentracijai, sluoksnio absorbcijos spektras artėja prie grynų kristalų absorbcijos. Šita absobcijos spektrų deformacija, gali būti suprantama tik priėmus adsorbcijos jėgų veikimą. Kad adsorbcijos jėgų poveiky dažo spektras smarkiai deformuojasi, pirmas tai parodė H. J. De Boer[33]). Tenka manyti, kad sausame želatinos sluoksny daugumas dažo molekulų yra adsorbuotos želatinos pluoštų ir pirminis jų absorbcijos spektras yra žymiai pasikeitęs. Juo dažo molekulų mažiau, juo labiau sluoksnio absorbcijos spektras artėja adsorbuotų molekulų absorbcijos spektrui. Tačiau jeigu dažo molekulų sluoksny yra, palyginti, daug, tai adsorbuotų ant želatinos pluoštų

[33]) J. H. De Boer, Zeitschr. für physikal. Ch. Abt. B, Bd. 15, p. 281 (1932).

paviršiaus yra tik tam tikra jų dalis. Kita dažo molekulų dalis gali būti išsikristalinusi tarppluoštiniame tarpe, arba tuos pačius pluoštus padengti storesniais negu mano molekuliniais sluoksniais. Ir vienu ir antru atveju paskutinės dažo molekulų dalies absorbcijos spektras artės prie grynų dažo kristalų absorbcijos.

Nors keičiant dažo koncentraciją sluoksnio etkstinkcijos kreivės ir labai žymiai kinta, tačiau absorbcijos spektro antrasis maksimumas ties 580 mμ. visą laiką pasilieka dar žymiai didesnis už pirmąjį. Tuo tarpu antras fotodichroizmo maksimumas koncentruotesniuose sluoksniuose visai sumažėja. Šitas fotodichroizmo nukrypimas nuo absorbcijos spektro formos paaiškėja apšviečiant koncentruotesnius sluoksnius ilgesnį laiką. Po ilgesnio apšvietimo raudonoje spektro daly susidaro teigiamas fotodichroizmas. Be abejonės, šitas teigiamas dichroizmas siekia ir toliau, geltonąją ir gal būt žaliąją spektro dalį. Tačiau šitose spektro dalyse neigiamas fotodichroizmas yra žymiai stipresnis ir teigiamąjį nusveria. Bet teigiamas dichroizmas savo ruožtu geltonoje spektro daly sumažina neigiamąjį tiek, kad antras neigimo dichroizmo maksimumas ties 580 m μ. koncentruotesniuose sluoksniuose gaunasi žymiai mažesnis už pirmąjį maksimumą. Ir tik žymiai sumažinus dažo koncentraciją, kada jau pirmojo maksimumo absorbcijos spektre beveik nebežymu, antras fotodichroizmo maksimumas perauga pirmąjį.

Trumpai suglaudus visa tai, kas šiame ir ankstyvesniame skyriuje buvo minėta, seka, kad tarp fotodichroizmo ir absorbcijos spektro yra kuo glaudžiausia sąsaja. Neigiamo fotodichroizmo kreivių forma, susidariusio baltos poliarizintos šviesos poveiky, pareina tik nuo absorbcijos spektro formos. Pasitaiką didesni nukrypimai pareina nuo tarpinių fotochemiško dažų skilimo spalvotų produktų ir dalinai nuo adsorbuoto dažo absorbcijos spektro pakitėjimų. Fotodichroitinių kreivių, sužadintų balta poliarizinta šviesa, nesutapimas su absorbcijos kreivėmis nurodo, kad fotochemiškas dažo blukimas vyksta ne stačiai, bet per tam tikrus spalvotus tarpinius produktus, kurie yra taip pat fotochemiškai gana jautrūs ir rišamo sluoksnio absorbuojami. Šitas glaudus fotodichroizmo sąryšis su absorbcijos spektru ir jo kitėjimais gali būti pavar-

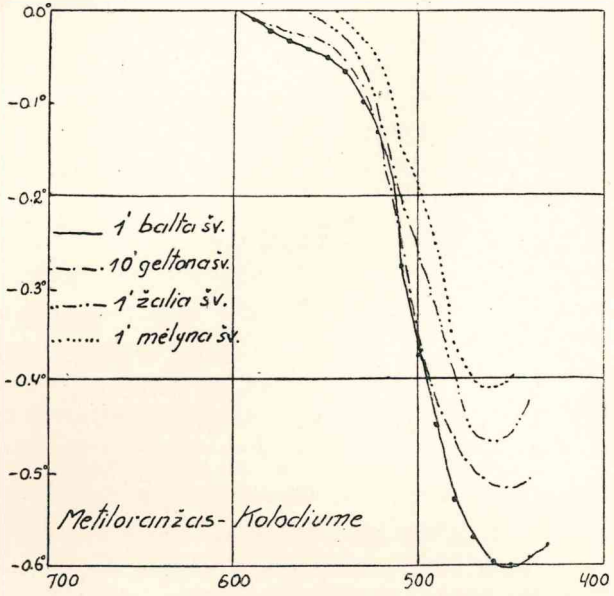
totas didele priemone fotochemiškiems dažų procesams sekti kietuose sluoksniuose, nes absorbcijos pakitėjimai dichroitiniais matavimais nustatomi virš 100 kartų tiksliau negu stačiai spektralfotometrais.

V. Fotodichroitinis spalvų prisitaikymas.

Paprastu spalvų prisitaikymu vadinamas toks reiškinys, kada veikiamo spalvota šviesa sluoksnio absorbcija tai spalvai sumažėja ir padidėja kaimyninėms spalvoms. Kadangi absorbcijos sumažėjimas atitinka neigiamą fotodichroizmą, tai fotodichroitiniu spalvų prisitaikymu vadinama neigiamo fotodichroizmo perstuma spektre. Esant pilnam fotodichroitiniam spalvų prisitaikymui, neigiamo fotodichroizmo maksimumas turi visuomet susidaryti sužadinančios monochromatinės šviesos spektro daly. Šiam reiškiniui tirti spalvota šviesa buvo išskiriama paprastais ir Christiansen'o filtrais. Šviesa išskirta Christiansen'o filtrais buvo daug monochromatiškesnė, bet žymiai mažesnio intensingumo.

Skaitlingi bandymai parodė, kad fotodichroitinis spalvų prisitaikymas toli gražu nėra bendras reiškinys. Jis pareina nuo dažo rūšies, rišamo sluoksnio rūšies ir kiekio, sluoksnio džiūvimo sąlygų ir t. t. Pav., jau aukščiau minėjome, kad cyaninas lėtai džiovintuose kolodijaus sluoksniuose rodo gana žymų spalvų prisitaikymo efektą, tuo tarpu staiga džiovintuose sluoksniuose efektas beveik visai neapčiuopiamas. Visus šiame darbely tirtuosius dažus, spalvų prisitaikymo atžvilgiu, trumpai galima sugrupuoti į tris grupes. Prie pirmos priskirsime tuos dažus, kurie spalvų prisitaikymo visiškai nerodo; prie antros — kurie tik dalinai terodo ir prie trečios, kurie rodo tobūlą pisitaikymo efektą. Nenorėdami kiekvieno dažo bandymų patiekti atskirai, paduosime tik iš kiekvienos grupės po vieną atstovą. Pieš. 28 atvaizduota metiloranžo dichroitinės kreivės kolodijaus sluoksny. Sluoksnio koncentracija tokia: 1 ccm. 0,02% metiloranžo + 3,3 ccm. 3% kolodijaus + 3,7 ccm. eterio-alkoholio (1:1) ant 6×9 cm. plokštelės. Spalvota šviesa čia buvo išskiriama paprastais filtrais. Nušvietimo laikai ir kuri kreivė kokios šviesos poveiky gauta, yra pažymėta

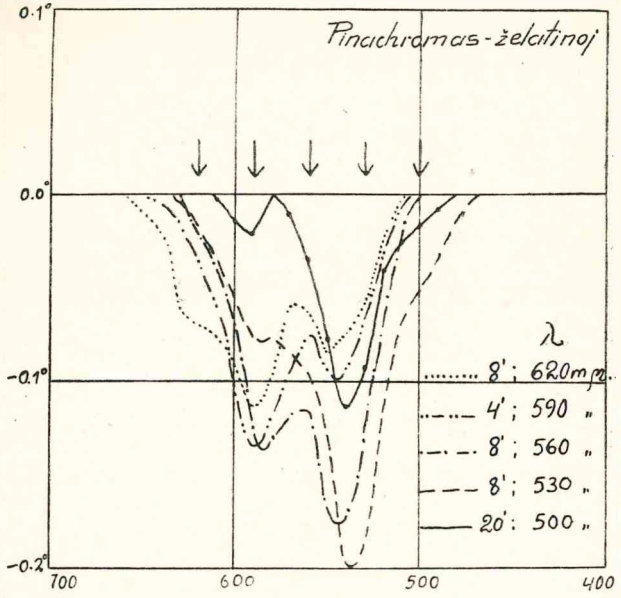
piešiny. Kaip matyti iš piešino, nė mažiausio spalvų prisitaikymo efekto pastebėti negalima. Prie šitos grupės tenka priskirti: metiloranžą, kongo raudą, metilėno mėlį, 4— β — benzopurpuriną, fluorescejiną ir jo halogenintus derivatus, metanilo geltą, rodaminą ir pagaliau net trifenilio metano eilės dažus želatinos sluoksniuose.



Pieš. 28.

Antroji grupė rodo jau žymesnius spalvų prisitaikymo efektus. Pieš. 29 atvaizduoja dichroitinių kreivių eilę pinachromo želatinoje. Čia šviesa buvo išskirta Christiansen'o filtru. Piešinio viršuje iešmutės nurodo monochromatinės šviesos bangų ilgius, kuria buvo dichroizmas sužadinamas. Nušvietimo laikai ir kuri kreivė kokio bangų ilgio šviesos poveiky gauta, yra pažymėta piešiny. Sluoksnio koncentracija buvo ši: 1 ccm. 0,05% pinachromo + 5 ccm. 6% želatinos ant 6 × 9 cm. plokštelės. Kaip matyti iš piešinio, gero dichroitinio spalvų prisitaikymo nėra, bet šiokios tokios kreivių perstumos ryškiai matomos. Be to, kinta neigiamo fotodichroizmo maksimumo vieta. Veikiant sluoksnį raudona ir oranžine šviesa ($\lambda = 620$ ir 590 mμ.) maksimumas susidaro ties 580—590 m μ didesnis negu ties 540 m μ. Tuo tarpu vei-

kiant žalia ir dalinai mėlyna šviesa ($\lambda = 560$, 530 ir 500 mμ.) susidaro didesnis maksimumas ties 540 m μ. Panašius nepilnus spalvų prisitaikymo efektus rodo ir kiti pinachromui ir

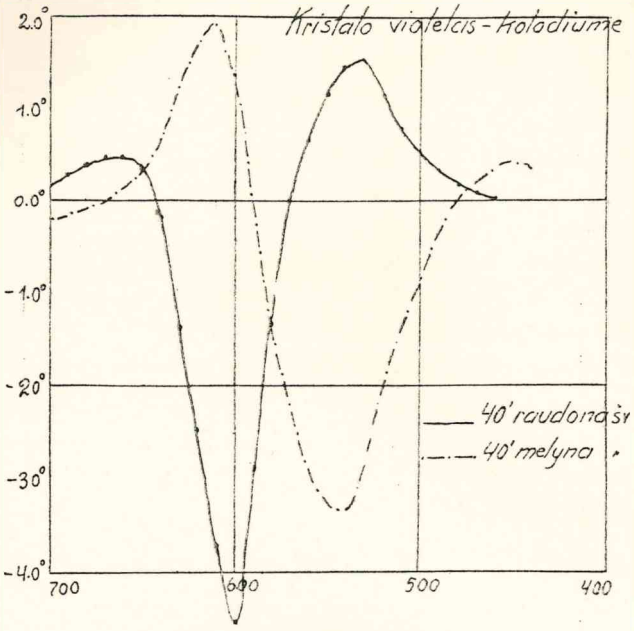


Pieš. 29.

cyaninui giminingi dažai k. a.: ortochromas, pinacyanolas, fenosafraninas, etilo rauda ir etilcyaninas. Tačiau reikia pažymėti, kad spalvų prisitaikymo efekto didumas pareina ne vien tik nuo dažo. Čia dar stipriai veikia rišamo sluoksnio kiekis, jo rūšis, koncentracija, sluoksnio džiūvimo sąlygos ir t.t. Todėl kiekvienam minėtam šitos grupės dažui efektas toli gražu ne vienodas.

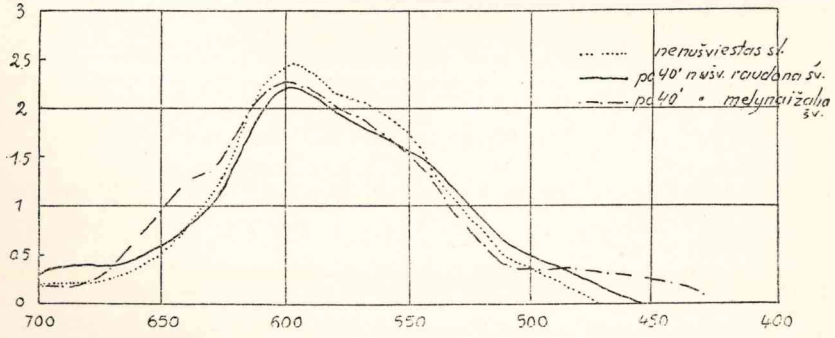
Dabar paminėsime tuos dažus, kurie spalvų prisitaikymo efektą rodo labai gerą. Tai yra išimtinai trifenilio metano eilės dažai kolodijaus sluoksniuose. Tiesa, šitos eilės dažai taip pat ne visi rodo vienodai gerą efektą, pav. fuksinas ir vandens mėlis. Tačiau tiek fuksino tiek ir vandens mėlio neigiamo fotodichroizmo maksimumas pastovios vietos neturi ir visada susidaro arčiau paveiktos šviesos intensingumo maksimumo. Pieš. 30 vaizduoja dichroitines kreives kristalo violeto-kolodijaus sluoksny, nustatytas raudonos ir mėlynos švie-

sos poveiky. Sluoksnio koncentracija toki: 1ccm. 0,02% kristalo violeto + 3,3 ccm. 3% kolodijaus + 3,7 ccm. eterio-alko-



Pieš. 30.

holio ant 6×9 cm. didumo plokštelės. Tolydinė linija vaizduoja raudona šviesa ir taškas brūkšnelis mėlyna šviesa sužа-

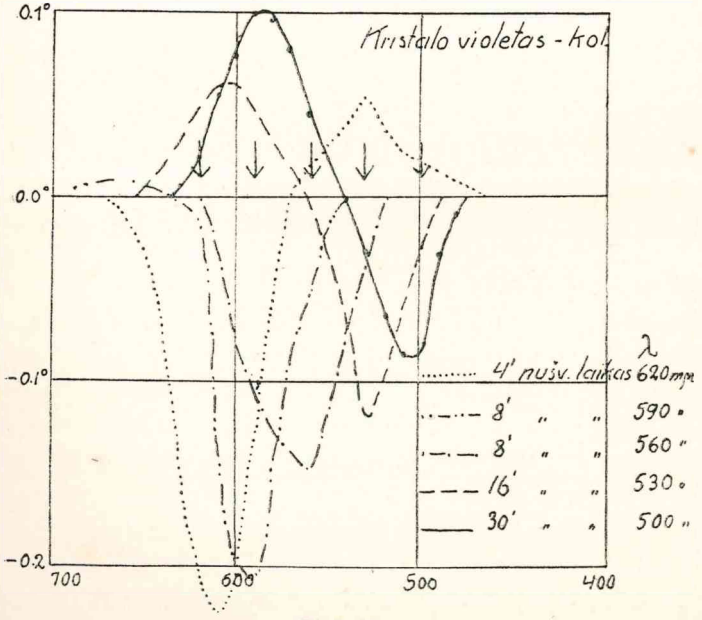


Pieš. 31.

dintąjį dichroizmą. Nušvietimo laikai po 40 minučių. Kreivių skirtumas labai ryškus. Įdomu, kad šitas fotodichroitinis spal-

vų prisitaikymas kristalo violetui apčiuopiamas ir spektralfotometriniais absorbcijos spektro matavimais. Pieš. 31 atvaizduota tų pačių sluoksnių ekstinkcijos kreivės. Punktirų linija vaizduoja nenušviesto sluoksnio ekstinkciją, tolyginė linija to paties sluoksnio ekstinkciją po 40′ nušvietimo raudona ir taškas— brūkšnelis linija po 40′ nušvietimo mėlyna šviesa. Lyginant pieš. 30 ir 31 kreivės matyti, kad fotodichroizmo kreivių perstuma ryškiai atsispindi ir sluoksnių absorbcijos spektruose. Be to, ir čia lengva pastebėti, kad tiek raudonos, tiek ir mėlynos šviesos poveiky sluoksnio absorbcijos sumažėjimo rajonas atitinka toje spektro daly neigiamą fotodichroizmą, o absorbcijos padidėjimas teigiamą. Tiesa, nenušviesto ir nušviestų sluoksnių absorbcijos kreivių susikirtimai žaliajame spektro rajone ne visai atitinka dichroitinių kreivių nulinės abscisos perkirtimo taškus. Tačiau prisimenant, kad čia absorbcijų skirtumai tėra labai maži, vos išeinanti iš matavimo paklaidų ribos, tenka laikyti dar pakankamu sutapimu.

Dar geresnis spalvų prisitaikymas gaunamas sužadinant dichroizmą grynesne monochromatine šviesa. Pieš. 32 atvaizduota aukščiau jau aprašyto kristalo violeto kolodijuje di-



Pieš. 32.

chroitinės kreivės, gautos veikiant sluoksnį monochromatine šviesa, išskirta Christiansen'o filtru. Pažymėtos piešiny ieš-mutės nurodo monochromatinės šviesos bangų ilgius, kuria buvo dichroizmas sužadinamas. Nušvietimo laikai ir kuri kreivė kurią bangą atitinka, nurodyta piešiny. Kaip rodo kreivės, čia spalvų prisitaikymas yra idealus. Žinoma, jeigu sluoksnis būtų veiktas trumpesnių negu 500 mμ. arba ilgesnių negu 620 mμ. bangų šviesa, tai efektas būtų nepastebimas, nes tokios šviesos labai maža dalis bebūtų absorbuojama. Panašiai kristalo violetui gerą spalvų prisitaikymo efektą rodo ir kiti kai kurie tos eilės dažai kolodijaus sluoksniuose, būtent: filtro violetas, metilo violetas, šprito mėlis, viktorija mėlis R, viktorija mėlis 4R ir viktorija mėlis B.

Iš patiektosios šiame skyriuje medžiagos matėme, kad vieni dažai nerodo nė mažiausio dichroitinio spalvų prisitaikymo, kiti terodo mažą ir treti rodo labai gerą efektą. Be to, kai kurie dažai kolodijaus sluoksny rodo gerą spalvų prisitaikymo efektą, o želatinos sluoksniuose visai jo nerodo. Nėra abejonės, kad yra ir tokių dažų, kurie gali rodyti želatinos sluoksny geresnį efektą, negu kolodijuje. Dalinai taip yra su pinachromu ir ortochromu. Kyla klausimas, nuo ko tas efektas pareina. Tai buvo sunkiausias klausimas ir nė viena fizinių dichroizmo teorijų nepajėgė duoti šito reiškinio vaizdo.

Nuodugniau nagrinėjant šiame ir ankstyvesniuose skyriuose patiektuosius duomenis nesunku pastebėti, kad dichroitinio spalvų prisitaikymo efektas yra glaudžiai susijęs su teigiamu fotodichroizmu. Tie dažai, kurie rodo stiprų teigiamo fotodichroizmo efektą, pavyzdž. trifenilio metano eilės dažai kolodijuje, rodo labai gerą spalvų prisitaikymą. Tuo tarpu metiloranžas, kongo rauda, 4 — β — benzopurpurinas, fluoresceino eilės dažai teigiamo fotodichroizmo visiškai nerodo, užtat jų sluoksniuose spalvų prisitaikymo efekto pastebėti nepavyko. Kiti vėl dažai, kaip cyaninas, pinachromas, ortochromas, pinacyanolas ir t.t. rodo teigiamą fotodichroizmą, nors ir silpną, lygiagrečiai su tuo jų sluoksniuose spalvų prisitaikymo efektas kad ir nestiprus, bet vis dėlto ryškiai pastebimas. III skyriuje buvo įrodyta, kad teigiamas fotodichroizmas visada yra susijęs su naujos spalvotos medžiagos atsiradimu. Vadinasi, spalvų prisitaikymo efektą rodo tie da-

žai, kurie duoda spalvotus fotochemiškos reakcijos tarpinius produktus. Žinoma, jeigu šitie tarpiniai produktai yra fotochemiškai jautrūs ir dichroitiniai blunka. Trumpai sakant, spalvų prisitaikymo efektą rodo tokios sistemos, kurios šviesos poveiky komplikuojasi: iš vieno dažo susidaro dvi arba net kelios dažų rūšys su skirtingais absorbcijos spektrais. Šitokiose sistemose dichroitinių kreivių perstuma ne tik galima, bet ir būtina. Įsivaizdinkim kokio nors dažo sluoksnį, iš kurio šviesos poveiky susidaro bent du nauji spalvoti produktai. Tegul šitų produktų absorbcijos spektrai yra vienoje ir kitoje pirminio dažo absorbcijos spektro pusėje. Paveikę tą sluoksnį poliarizinta monochromatine šviesa pirminio dažo absorbcijos spektro rajone, gausime tame rajone neigiamą dichroizmą, o kaimyninėse dalyse — teigiamąjį. Kadangi monochromatinės šviesos bangų ilgių intervalas pakankamai siauras, tai ta šviesa susidariusių tarpinių produktų absorbcijos spektrus labai mažai teužkliudys ir jų kiekis didės, o pirminio dažo kiekis mažės. Paėmę kito bangų ilgio šviesą, kuri užkliudo tiek pirminio dažo, tiek ir vieno iš tarpinių produktų absorbcijos spektrą, gausime kiek kitokį reiškinį. Apšvietimo pradžioje pirminis dažas skils, jo absorbcijos rajone augs neigiamas dichroizmas, o kaimyninėse dalyse teigiamasis. Tam tikram laikui praslinkus susidarys pakankamas kiekis tarpinio produkto, kuris pradės absorbuoti didesnę šviesos dalį už pirminį dažą. Tada tas tarpinis produktas pradės blukti ir jo absorbcijos spektro rajone neigiamas dichroizmas augs. Veikiamos monochromatinės šviesos spektro rajone pirminio dažo ir tarpinio produkto neigiami fotodichroizmai sumuosis ir susidarys maksimumas. Trumpai sakant, jeigu mes turime tokį dažą, kuris fotochemiškai skildamas duoda bent du spalvotus tarpinius produktus, ir jeigu šitie produktai yra fotochemiškai ir fotodichroitiškai jautrūs, tai neigiamo fotodichroizmo maksimumo perstuma, arba geras dichroitinis spalvų prisitaikymas yra visiškai suprantamas. Jei pirminiam dažui fotochemiškai skylant tesusidaro tik vienas spalvotas tarpinis produktas, tai tokia sistema terodys tik dalinį spalvų prisitaikymą. Pagaliau, jei blukdamas pirminis dažas duoda naujus spalvotus produktus, fotochemiškai visai nejautrius, arba jeigu jie susidarydami nerodo teigia-

mojo ir toliau blukdami neigiamojo dichroizmo, tai tokio dažo sluoksniai negali rodyti nė mažiausio dichroitinio spalvų prisitaikymo, pavyzdž. metiloranžas ir metanilo gelta.

VI. Fotodichroizmas ir dvigubas lūžimas.

Be fotodichroizmo tirtųjų dažų sluoksniai rodo ir dvigubą lūžimą. Vieni rodo didesnį dvigubą lūžimą, kiti mažesnį. Ypač pastebima didelis dvigubas lūžimas koncentruotuose sluoksniuose po ilgesnio jų apšvietimo. Dvigubas lūžimas yra ankštai susijęs su fotodichroizmu ir atsiradimas jo vieno, be fotodichroizmo, nepastebėtas. Dvigubo lūžimo santykį su dichroizmu pirmas bandė nustatyti Babinet[1]). Jis paskelbė taisyklę, kuri skamba: „stipriau lūžta tas spindulys, kuris yra stipriau absorbuojamas". Tačiau vėlesni tyrinėtojai surado keletą šitos taisyklės išimčių. Paskesniu laiku, pav. Königsberger'is pataria Babinet'o taisyklę taikyti tik selektyviai absorbuojančioms medžiagoms.[2]) Pastaruoju metu šiuo klausimu užsiėmė Zocher'is[3]) ir paskelbė tokią taisyklę: „prieš dichroizmo maksimumą, ilgesnių bangų spektro pusėje, stipriau lūžta tas spindulys, kuris yra stipriau absorbuojamas, o už dichroizmo maksimumo, trumpesnių bangų spektro pusėje, stipriau absorbuojamas spindulys mažiau telūžta". Arba kitais žodžiais: „prieš dichroizmo maksimumą dvigubas lūžimas turi tą patį ženklą, kaip ir dichroizmas, o už maksimumo — priešingą". Šitą savo taisyklę Zocheris išvedė iš vadinamos anomalinės dispersijos.

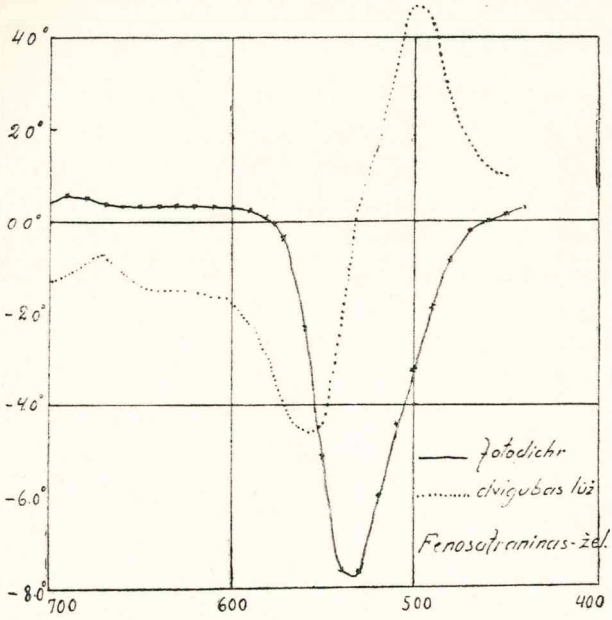
Kadangi aukščiau paskelbtoji Zocher'io taisyklė, be jo paties keleto bandymų, plačiau nebuvo tikrinta, tai šiame darbe, greta dichroizmo, kai kuriems dažams buvo dar matuojamas dvigubas lūžimas. Dvigubas lūžimas šiame atsitikime išreiškiamas panašiai fotodichroizmui, t. y. lūžimo koeficientų skirtumu fotoanizotropiją sužadinančios poliarizintos šviesos elektriško ir magnetiško vektorių linkmėmis. Pažymėję lūžimo koeficientą elektriško vektoriaus linkme n_e ir jai stat-

---

[1]) Kaiser, Handbuch der Spektroskopie Bd. 3, p. 136 (1905).
[2]) Königsberger, Habilitationsschrift, p. 21, Freiburg (1900).
[3]) H. Zocher, Naturwissenschaften Bd. 13, p. 1015 (1925).

mena magnetiško vektoriaus linkme n_m, dvigubą lūžimą gausime: $D = n_c - n_m$.

Pieš. 33 atvaizduota fotodichroizmo (tolydinė linija) ir dvigubo lūžimo (punktirų linija) kreivės fenosafraninui želatinoje, nustatytos paveikus sluoksnį balta poliarizinta šviesa. Ant ordinatų ašies dvigubas lūžymas, kaip ir dichroizmas, atidėtas dvigubais analizatoriaus su žėrutės plokštele $\left(\frac{\lambda}{4}\right)$ pasukimo kampais 2 δ. Norint patiektuosius dydžius paversti tikru dvigubu lūžimu, t. y. lūžimo koeficientų skirtumu, reikalinga patiektieji piešiny dvigubi kampai padauginti iš $\frac{\lambda}{360}$ arba $\frac{2\pi}{360}$. Fenosafranino koncentracija šiuo atvėju buvo sekanti: 1 ccm. 0,02% fenosafranino + 5 ccm. 6% želatinos ant 6×9 cm. didumo plokštelės. Patiektosios piešiny kreivės rodo, kad aukščiau minėtoji Zocher'io taisyklė pasitvirtina. Be fenosafranino buvo dar tirta: metiloranžas, metanilo gelta, 4 - β - benzopurpurinas, pinacyanolas kolodijaus sluoksniuose ir pinachromas želatinos sluoksny. Nė vienas minėtų dažų



Pieš. 33.

iš Zocher'io taisyklės išimties nesudarė. Visų bandytųjų dažų sluoksniuose fotodichroizmo maksimume dvigubas lūžimas lygus 0, t. y. dvigubo lūžimo kreivė kerta abscisų ašį. Be to pastebėta, kad į dvigubo lūžimo kreivės formą atsiliepia ir kitos smulkesnės dichroizmo variacijos.

Jau buvo minėta, kad stipresnį dvigubą lūžimą rodo toli gražu ne visi dažai. Be to, pirmučiausia atsiranda fotodichroizmas, o dvigubą lūžimą pradedama pastebėti tik po ilgesnio nušvietimo. Daugelis mažos koncentracijos dažų sluoksnių dvigubo lūžimo beveik visiškai nerodo. Kondo savo darbe[1]) pažymi, kad stiprų dvigubą lūžimą geriausiai rodą geltonos spalvos dažai. Tačiau kad dažo spalva turėtų kokios nors įtakos į dvigubą lūžimą, nėra nė mažiausio pamato tvirtinti. Raudonos spalvos pinachromas ir fenosafraninas ir violetinės spalvos pinacyanolas rodo taip pat stiprų dvigubą lūžimą. Iš bandymo duomenų atrodo, kad didesnis dvigubas lūžimas susidaro tų dažų sluoksniuose, kuriuose nepastebima susidarant didesnio teigiamo fotodichroizmo. Pavyzd. kristalo violeto ir kitų tos eilės dažų net ir koncentruotuose sluoksniuose išmatuojamo dvigubo lūžimo nepavyko sužadinti. Tuo tarpu tokie dažai kaip antai kongo rauda, metiloranžas ir kiti, kurių sluoksniuose nesusidaro teigiamo fotodichroizmo, net ir po trumpo nušvietimo laiko rodo labai stiprų dvigubą lūžimą. Vienok reikia pastebėti, kad paminėtasis dvigubo lūžimo su fotodichroizmu sąryšis gali būt dar pripuolamas, nes platesniems apibendrinimams daryti dar, palyginti, maža tepadaryta bandymų.

VII. Rišamojo sluoksnio įtaka į fotodichroizmą.

Rišamo sluoksnio įtaką į fotodichroizmo didumą ir formą buvo minėta III skyriuje, kalbant apie cyaniną. IV skyriuje, buvo vaizduojama pinachromo fotodichroizmo ir absorbcijos spektro kitimas, keičiant želatinos kiekį. Tačiau rišamojo sluoksnio įtaka į spektrinius ir fotodichroizmo efektus pasireiškia žymiai plačiau. Jau aukščiau minėjome, kad to paties

[1]) T. Kondo, Zeitschr. f. wissenschaft. Photogr., Photoph. u. Photoch. Bd. 31 p. 153 (1932).

dažo fotochemiškas ir fotodichroitinis jautrumas toli gražu ne tas pats, ar dažas yra želatinos ar kolodijaus sluoksny. Dažo absorbcijos spektras būna dažnai labai nevienodas želatinoje ir kolodijuje. Be to, dažo absorbcijos spektras želatinos arba kolodijaus sluoksny dažniausia labai skiriasi nu to paties dažo tirpalo arba kristalų absorbcijos spektro. Daugumoje atsitikimų kolodijaus arba želatinos sluoksny dažo absorbcijos spektro maksimumas būna žymiai pasistūmęs į raudonąją spektro pusę. Absorbcijos maksimumo pasistūmimas ilgųjų spektro bangų pusėn yra glaudžiai susijęs su fotodichroitinio efekto didumu ir su dažo jautrumu šviesai. Juo absorbcijos maksimumas yra labiau pasistūmęs į spektro ilgųjų bangų pusę, juo dažo fotochemiškas jautrumas būna didesnis ir gaunamas didesnis fotodichroizmo efektas. Šitas reiškinys, galima sakyti, yra bendras visiems tirtiesiems dažams ir jokių išimčių pastebėti nepavyko.

Kiekybinė absorbcijos maksimumo perstuma būna gana įvairi, pav. geltonam metiloranžui kolodijuje apie 20—30 m μ., o želatinos sluoksny apie 50 m μ.; fenosafranino absorbcijos maksimumas želatinos sluoksny yra 20 m μ. pasistūmęs ilgųjų bangų pusėn lyginant, su absorbcijos maksimumu kolodijaus sluoksny. Lygiagrečiai su tuo būna pasistūmę fotodichroizmo maksimumai ir padidėjęs fotochemiškas dažo jautrumas. Tokių pavyzdžių galima būtų įvairiems dažams nurodyti žymiai daugiau, tačiau užtenka ir to, kad įsitikinus, jog rišamojo sluoksnio įtaka į spektrinius ir dichroitinius efektus pasireiškia. Be to reikia pažymėti, kad tokie jautrūs dažai, kaip metilėno mėlis želatinos sluoksny, arba cyaninas, ar kristalo violetas kolodijaus sluoksny netenka savo fotochemiško jautrumo tirpale arba juos iškristalinus smulkiais kristalais. Šitų dažų tirpalus, arba plonus kristališkus sluoksnius ant stiklo plokštelės reikia šviesti ištisas valandas labai stipria šviesa, kad galima būtų pastebėti šiokias tokias fotochemiškas atmainas. Tas pats reiškinys pastebėtas ir kitiems šiame darbe tirtiesiems dažams. Čia rišamasis sluoksnis, želatina arba kolodijus veikia, tarytum, stipras katalizatorius. Įdomu pažymėti, kad šitas katalitinis želatinos ir kolodijaus veikimas pasireiškia tik kietuose, gerai sudžiūvusiuose sluoksniuose. Pilamas ant plokštelių dažo želatinos, arba dažo kolodijaus skystas mi-

šinys yra taip pat fotochemiškai nejautrus, kaip ir paprastas dažo tirpalas. Tiek dažo absorbcijos spektro perstuma, tiek ir rišamojo sluoksnio katalitinis aktingumas atsiranda tik paskutiniu sluoksnio džiūvimo metu.

Dažo absorbcijos spektro perstuma galima būtų aiškinti chemiškomis dažo atmainomis sluoksny, arba jo jungimusi su kolodiju ar želatina. Bet jeigu kokie nors chemiški junginiai darytųsi, tai turėtų susidaryti ir skystame mišiny, arba nesikeisti ištirpinus kietus želatinos ir kolodijaus-dažų sluoksnius antrą kart. Tuo tarpu ištirpinus dažo-želatinos sluoksnius vandeny, arba dažo-kolodijaus sluoksnius etere ir alkoholy charakteringa absorbcijos spektro perstuma pražūva ir atsistato pirminis dažo absorbcijos spektras. Todėl chemiškas aiškinimas netinka ir tenka manyti, kad dažų spektrų deformacija yra adsorbcijos reiškinių išdava.

Yra žinoma nemaža atsitikimų, kada adsorbuotos medžiagos pakinta pirminė spalva. IV skyriuje buvo minėta, kad be Boer[1]) tiksliai nustatė, jog alizarino, adsorbuoto ant kalcio fluorido kristalų paviršiaus, absorbcijos spektras žymiai pasistumia į ilgųjų spektro bangų pusę. Vėliau, de Boer ir Custers[2]) tą patį nustatė adsorbuotam jodui. Adsorbuoto jodo absorbcijos spektro perstuma yra labai didelė, bet į trumpųjų spektro bangų pusę. Pagaliau Fajans'o ir jo bendradarbių[3]) ištirti adsorbcijos indikatoriai, adsorbuoti ant neorganinių kristalų paviršiaus, rodo labai dideles absorbcijos spektrų perstumas į ilgųjų spektro bangų pusę. Tenka manyti, kad panašios rūšies reiškinius mes turime ir kolodijaus arba želatinos sluoksniuose. Skirtumas tik tas, kad neorganiniai kristalai yra daug poliaringesni už želatinos arba kolodijaus elementarines daleles ir jų paviršiuje reiškiasi daug stipresnis elektrostatiškas lankas. Todėl adsorbuotų dažų ant neorga-

---

[1]) I. H. de Boer, Zeitschr. f. physikal. Ch. Abt. B, Bd. 15, p. 281 (1932).

[2]) I. H. de Boer u. I. F. H. Custers, Zeitschr. f. physikal, Ch, Abt. B, Bd. 21, p. 208 (1933).

[3]) K. Fajans u. O. Hassel, Zeitschr. f. Elektroch. Bd. 29, p. 495 (1923).

K. Fajans u. H. Wolff, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Ch, Bd, 137, p. 221 (1924).

ninių kristalų paviršiaus molekulos būna labai stipriai deformuotos ir dažo absorbcijos spektro perstuma būna labai didelė. Tačiau netenka abejoti, kad kolodijaus ir želatinos molekulos, arba didesni tų molekulų padarai pasižymi ne mažu poliaringumu. Savo poliaringumo dėka, absorbuoja tokias pat poliarines dažų molekulas ir deformuoja jų pirminį absorbcijos spektrą, nors ir ne taip žymiai, kaip neorganiniai kristalai. Tokios adsorbuotos dažų molekulos su deformuotomis valentingumo elektronų orbitomis fotochemiškai yra daug jautresnės už neadsorbuotas, nes joms aktyvuoti arba sužadinti reikalinga mažesnių radiacijos energijos išteklių.

Vadinasi, kietuose kolodijaus arba želatinos sluoksniuose mes turime ne paprastas fotochemiškas dažų reakcijas, bet tokias, kurios vyksta ant rišamojo sluoksnio dalelių paviršiaus. Todėl nustatytoji sąsaja tarp rišamojo sluoksnio kiekio ir fotochemiško arba fotodichroitiško sluoksnio jautrumo darosi suprantama. Kada rišamjo sluoksnio kiekis, palyginti su dažo kiekiu yra didelis, tada dažo molekulų adsorbuota būna didžioji dalis ir sluoksnis fotochemiškai ir fotodichroitiškai būna jautrus. Bet kada rišamojo sluoksnio tėra mažai, o dažo palyginti daug, tada adsorbuotų dažo molekulų būna tik maža dalis, o visos kitos būna išsikristalinusios mažais kristaliukais rišamojo sluoksnio dalelių protarpiuose. Todėl tokie sluoksniai fotochemiškai ir fotodichroitiškai būna nejautrūs, nes fotochemiškos reakcijos metu adsorbuotos dažo molekulos greit išsisemia.

Bendros diskusijos.

Praeituose skyriuose buvo kalbėta apie fotodichroizmo sąsają su fotochemiškomis dažų atmainomis, neigiamo ir teigiamo fotodichroizmo atsiradimo sąlygas, fotodichroitinio spalvų pasitaikymo efektą ir t. t. Pagaliau kalbėta apie fotodichroizmo sąsają su dvigubu lūžimu ir sluoksnio įtaką į bendrus reiškinius. Buvo nurodyta, kad neigiamas fotodichroizmas susidaro fotochemiškai skylant dažo medžiagai, o teigiamojo atsiranda susidarant naujai spalvotai medžiagai. Be to buvo nurodoma, kad visos fotochemiškos reakcijos, sužadinančios fotodichroizmą, vyksta rišamjo sluoksnio, t. y. kolodijaus arba želatinos dalelių paviršiuje. Tačiau minėtosios sąlygos dar

neišaiškina paties efekto kilmės; jos nurodo tik tuos kelius, kuriais galima eiti prie tolimesnio fotodichroizmo fenomeno aiškinimo. Bet prieš tai dar reikia mesti žvilgsnis į kolodijaus ir želatinos morfologinę struktūrą ir kai kurias jų ypatybes.

Kolodijus yra vidutiniškai nitrinta celulioza. Todėl kolodijaus morfologinė struktūra turėtų būti artima celiuliozos struktūrai. Šiandien visi tyrinėtojai prieina tos pačios išvados, kad celiuliozos molekulos susideda iš gliukozos molekulų, susijungusių tarp savęs į savotiškas grandis arba virtines. Vadinasi, viena tokia virtinė yra ne kas kita, kaip celiuliozos molekula. Minėtosios grandys arba virtinės yra patvariai tarp savęs susijungusios ir sudaro anizotropinius pluoštus. Celiuliozos pluoštų anizotropiškumas nepražūva ir celiuliozą nitrinant. Šitą patvirtina paskutiniai I. I. Trillat'o ir M. Mathieu rentgenografiniai darbai [1]) ir dar ankstyvesni Ambron'o darbai [2]). Pirmieji du tyrinėtojai nustatė, kad nitroceliuliozos anizotropija nepražūva net ir brinkimo metu, keičiasi tik Debey - Schereer'io diagramų išvaizda. Autoriai net ir brinkimo priežastį aiškina pluoštine nitroceliuliozos struktūra. Ambron'as denitravo amonio sulfidu ištemptas nitroceliuliozos juostelės ir sekė jų dvigubą lūžimą. Iš Ambron'o darbų išeina, kad tiek nitrinta, tiek ir denitruota celiulioza pasižymi akcidentaliniu dvigubu lūžimu. Vadinasi, netenka abejoti, kad kietame nitroceliuliozos arba kolodijaus sluoksny mes turime anizotropinius, statistiniai įvairiomis linkmėmis pasiskirsčiusius pluoštelius. Sluoksnius tempiant arba spaudžiant atskiri pluošteliai rykiuojasi lygiagrečiai ir visame sluoksny atsiranda akcidentalinis dvigubas lūžimas.

Želatinos morfologinė struktūra tik paskutiniu laiku pradedama kiek daugiau nušviesti. Dar seniau Ambron'as [2]), tyrinėdamas akcidentalinį želatinos dvigubą lūžimą nustatė, kad keičiant įvairių lūžimo koeficientų imbibicijos skysčius, ištemptos želatinos dvigubo lūžimo kreivė kinta pagal stiebelių dvigubo lūžimo dėsnį. Iš čia Ambron'as išvedė, kad želatina su-

---

[1]) Transactions of the Faraday Society Vol. XXIX, Part 1 (1933).

[2]) H. Ambron, Zeitschr. f. wissenschaft. Mikroskopie 32, p. 56 (1915).

sideda iš anizodiametrinių stiebelių formos dalelių, kurios želatiną tempiant rykiuojasi paraleliai ir suteikia visam sluoksniui dvigubą lūžimą. Naujesni rentgenografiniai bandymai Ambron'o mintį patvirtina. 1932 m. Faraday'aus draugijos suvažiavime Manchester'y referentai W. T. Astbury, Brill, Gerngross, Herzog, Katz ir Mark - Mayer[1]) pranešdami apie savo rentgenografinius tyrinėjimus prieina vienodos išvados, kad tiek šilko fibrojinas, tiek ir kiti baltymai sudėti iš idealiai orentuotų grandinių arba virtinių, kurios viena su kita sujungtos peptidiniais glicino ir alanino likučių ryšiais ir sudaro pluoštus. Astbury pabrėžia, kad jam su savo bendradarbiais pavykę želatinos ir muskulų gauti labai gerų rentgenografinės interferencijos diagramų. Vadinasi, tiek kolodio, tiek ir želatinos kieti sluoksniai yra pluoštinės struktūros. Netenka abejoti, kad ir želatinos pluoštai yra anizotropiniai. Pagaliau jų anizotropiškumą patvirtina akcidentalinis želatinos dvigubas lūžimas ir atsirandantis silpnas dvigubas lūžimas labai plonuose gerai išdžiovintuose sluoksniuose.

Šiandien yra surinkta pakankamai eksperimentinių duomenų, kurie aiškiai įrodo, kad pluoštinės struktūros medžiagos dažosi dichroitiškai[2]). Pavyzdž. dažyti celiuliozos pluoštai kongo rauda rodo labai stiprų dichroizmą. Įdėti tokie pluoštai į poliarizacijos mikroskopą taip, kad jų ilgoji ašis būtų lygiagreti nikolio poliarizacijos plokštumai, atrodo visiškai bespalviai, tuo tarpu kai pluoštų ilgoji ašis yra statmena nikolio poliarizacijos plokštumai, rodo intensyviai raudoną spalvą. Arba augalo ramie pluoštai, dažyti matilėno mielių, poliarizacijos mikroskope atrodo violetiniai mėlynos spalvos, kada jų ilgoji ašis yra statmena plokštumai, o kada ilgoji ašis lygiagreti poliarizacijos plokštumai, tai pluoštai atrodo melsvai žalios spalvos. Tokių pavyzdžių galima būtų patiekti daugybę. Ambron'as nurodo, kad dichroitiniai dažymo procesai esą daug dažnesni, negu iki šiol buvę manoma[3]) ir kad iki šiol permažai į tai tebuvę kreipiama dėmesio. Jo nuomone, dichroitinio

---

[1]) Transactions of the Faraday Society. Vol. XXIX. Part 1 (1933).

[2]) W. J. Schmidt, Dichroitische Färbung tierischer und pflanzlicher Gewebe, Giessen 1931.

[3]) H. Ambron und A. Frey, Das Polarisationsmikroskop, Leipzig 1926.

pluoštų dažymo fenomenas esanti parama adsorbcijos dažymo teorijai. Neubert'as [2]) sekė dichroitinį dažymą celiuliozos pluoštų kongo rauda ir metilėno mieliu, matuodamas nudažytų pluoštų dvigubą lūžimą. Atidėdamas abscisėmis dažymo laiką ir ordinatėmis dvigubą lūžimą, gavo kreivių eilę, kurios labai gerai sudera su adsorbcijos izotermomis. Įvairius pluoštus dažo ne tik dažai, bet ir daugelis metalų. Pav. ištemptą želatiną labai gerai dichroitiškai dažo auksas, sidabras, varis ir kiti metalai.

Aiškinant VII skyriuje dažų absorbcijos spektrų perstumą sausuose kolodijaus ir želatinos sluoksniuose ir tos perstumos įtaką į fotodichroitinių efektų didumą, buvo jau nurodyta, kad minėtoji perstuma yra ne kas kitas, kaip dažų adsorbcijos ant kolodijaus ar želatinos dalelių paviršiaus išdava. Turint galvoje, kad sausos želatinos ir kolodijaus sluoksniai yra pluoštinės struktūros ir kad šitie atskiri pluošteliai yra anizotropiniai, tenka manyti, kad jie, adsorbuodami dažus, patys dichroitiškai nusidažo. Šitas atskirų pluoštelių dichroizmas arba anizotropija statistiškai yra pasiskirsčiusi sluoksny įvairiomis linkmėmis. Kadangi tokie pavieniai dichroitiniai pluošteliai yra, palyginti, maži su matomos šviesos bangos ilgiu, tai anizotropijos net ir gerame mikroskope pastebėti negalima ir statistiškai paėmus sluoksnis atrodo izotropinis. Dalelių anizotropiją pastebėsime tik tada, jei sluoksnį tempsime, vadinasi, jei daleles rykiuosime lygiagrečiai. Arba tą pačią anizotropiją galėsime pastebėti nušvietę sluoksnį ilgesnį laiką poliarizinta šviesa, jeigu adsorbuotose dažų molekulose įvyks tam tikros optinės atmainos.

Imsime kokiais nors dažais nudažytą kolodijaus arba želatinos sluoksnį. Tegul mūsų sluoksnis susideda iš mažų dichroitiškai nudažytų plokštelių pasiskirsčiusių sluoksny įvairiomis linkmėmis. Vaizduosimės paprastumo dėlei, kad šitie pluošteliai ploname sluoksny susiklostę horizontaliai. Be to, vaizduosimės kraštutinį atsitikimą, kada kiekvienas pluoštelis, kurio išilginė ašis yra lygiagreti poliarizintos šviesos vibracijų linkmei, tam tikro bangos ilgio λ šviesą absorbuoja labai stipriai, o jei išilginė pluoštelio ašis yra statmena šviesos vi-

[1]) H. Neubert, Kolloidchemische Beihefte Bd. 20 p. 244 (1925).

bracijų linkmei, tai to paties bangos ilgio λ šviesos visiškai neabsorbuoja. Veiksime dabar šitą sluoksnį kai kurį laiką stipria poliarizinta monochromatine šviesa, pažymėto bangos ilgio λ. Šią šviesą stipriai absorbuos tik tie dichroitiškai dažyti pluošteliai, kurių išilginė ašis bus lygiagretė elektriškam poliarizintos šviesos vektoriui. Juo kuris pluoštelis sudarys didesnį kampą su e — vektoriaus linkme, juo jis mažiau teabsorbuos šviesos. O tie pluošteliai, kurie su poliarizintos šviesos e — vektoriaus linkme sudarys 90^0 kampą, šviesos visiškai neabsorbuos. Jeigu mūsų sluoksnis bus nudažytas fotochemiškai jautriu dažu, tai fotochemiškos dažo atmainos vyks greičiausia ant tų pluoštelių paviršiaus, kurie stipriausiai absorbuoja šviesą. Vadinasi, po kai kurio nušvietimo laiko dažas ant lygiagrečių su e — vektoriaus linkme pluoštelių ir ant tų, kurie su e — vektoriaus linkme sudarė nedidelį kampą smarkiai fotochemiškai pasikeis ir šita e—vektoriaus linkme sluoksnio šviesos absorbcija žymiai sumažės, o jai statmena, arba poliarizintos šviesos m—vektoriaus linkme, absorbcija pasiliks nepasikeitusi. Kadangi fotodichroizmas išreiškiamas absorbcijų, arba ekstinci'jų e — vektoriaus linkme ir m — vektoriaus linkme skirtumu, tai po kai kurio nušvietimo laiko mūsų sluoksnis rodys neigiamą fotodichroizmą.

Dabar panagrinėsime teigiamojo fotodichroizmo susidarymą. III skyriuje buvo įrodyta, kad teigiamas fotodichroizmas atsiranda tada, kada pirminio dažo fotochemiškas blukimas vyksta ne stačiai, bet per spalvotus tarpinius produktus. Teigiamojo dichroizmo atsiranda tame spektro rajone, kuriame šitie spalvoti tarpiniai produktai pradeda absorbuoti šviesą. Grįšime vėl prie aukščiau nupiešto, dichroitiškai dažytų pluoštelių sluoksnio vaizdo. Nušviesime sluoksnį poliarizinta monochromatine šviesa bangos ilgio λ. Tie pluošteliai, kurių ilgoji ašis bus lygiagreti šviesos e—vektoriui, arba sudarys su juo nedidelį kampą, šviesą absorbuos stipriai ir jų paviršiuje vyks fotochemiškas dažo kitimas. Pirminiui dažui kintant, susidarys naujas spalvotas produktas, kuris dažys tuos pačius pluoštelius kita spalva. Tegul šito spalvoto produkto absorbcijos maksimumas bus ties bangos ilgiu λ_1. Vadinasi, po kai kurio nušvietimo laiko visi lygiagretūs e — vektoriaus linkmei pluošteliai įgaus jau kitą spalvą. O pluošteliai statmeni e—vek-

toriaus linkmei, arba lygiagretūs m—vektoriaus linkmei, šviesos bangas ilgio λ teabsorbuos labai mažai ir ant tų pluoštelių paviršiaus pirminio dažo fotochemiškas kitimas bus labai nežymus. Matuodami po kai kurio nušvietimo laiko sluoksnio ekstinkciją monochromatine poliarizinta šviesa pastebėsime, kad bangos ilgiui λ ekstinkcijos koeficientas e—vektoriaus linkme $E_{e\lambda}$ yra žymiai mažesnis už ekstinkcijos koeficientą $E_{m\lambda}$ m—vektoriaus linkmę. Vadinasi, šitame spektro rajone gausime neigiamą fotodichroizmą. Bet bangos ilgiui λ_1 ekstinkcijos koeficientas $E_{m\lambda_1}$ e—vektoriaus linkme bus didesnis už ekstinkcijos koeficientą $E_{m\lambda_1}$ m—vektoriaus linkme, nes e—vektoriaus linkme susidarė naujas dažas su absorbcijos maksimumu ties λ_1. Vadinasi, spektro rajone ties bangos ilgiu λ_1 gausime teigiamą fotodichroizmą. Šitam teigiamo fotodichroizmo susidarymui, kaip jau aukščiau minėta, reikalinga yra viena sąlyga, būtent, kad naujai susidaręs tarpinis dažas būtų rišamojo sluoksnio pluoštelių adsorbuojamas. Kitaip tariant, kad tas dažas sluoksnio pluoštelius dažytų savo spalva. Jeigu susidaręs dažas pluoštelių nedažys, bet kaupsis kur nors tarp pluoštelių, tada teigiamo fotodichroizmo sluoksnis nerodys, gausime tik neigiamą fotodichroizmą. Pavyzdž. metiloranžas kolodijaus sluoksny, nors šviesos poveikiy ir virsta raudona forma, bet teigiamo fotodichroizmo nerodo. Vadinasi, raudonas metiloranžas rišamjo sluoksnio pluoštelių neadsorbuojamas. Tai patvirtina ir tas faktas, kad džiūstant raudonojo metiloranžo—kolodijaus sluoksniams, nė mažiausios absorbcijos spektro perstumos neįvyksta. Tą patį galima būtų pasakyti ir apie III skyriuje kalbėtas leukobazes. Ten jau buvo sakyta, kad leukobazių fotooksidacija gerai vyksta ir tirpaluose. Vadinasi, jų fotooksidacija nėra charakteringa paviršiaus reakcija. Todėl šitos reakcijos visame kolodijaus arba želatinos sluoksny vyksta vienodai ir susidaręs dažas dažo visus pluoštelius vienodai: tiek lygiagrečius, tiek ir statmenus poliarizintos šviesos e—vektoriaus linkmei. Dėl tos priežasties teigiamojo fotodichroizmo ir negauname.

Kalbant apie dichroitinį spalvų prisitaikymą reikėtų tas pats pakartoti, kas buvo kalbama apie neigiamo ir teigiamo fotodichroizmo susidarymą. Spalvų prisitaikymo skyriuje jau buvo sakyta, kad gerą spalvų prisitaikymo efektą terodo tik

tie dažai, kuriems fotochemiškai skylant susidaro vienas arba keli spalvoti tarpiniai produktai. Tačiau tiek teigiamo fotodichroizmo susidarymui, tiek ir spalvų prisitaikymo efektui reikalinga dar porą sąlygų. Viena, susidarę spalvoti tarpiniai produktai turi būt rišamo sluoksnio pluoštelių adsorbuojami, kitaip tariant, tuos pluoštelius dažyti dichroitiškai ir antra, jie turi būt fotochemiškai jautrūs. Vadinasi, šitie tarpiniai produktai ilgesniame šviesos poveiky turi blukti ir rodyti neigiamąjį fotodichroizmą. Remdamies spalvų prisitaikymo skyriuje patiektąja medžiaga galime nedvejodami tvirtinti, kad taip ir yra.

Išvesdami fotodichroizmo susidarymo priežastį, buvome paėmę kraštutines sąlygas. Buvo vaizduojamasi, kad kiekvienas rišamojo sluoksnio pluoštelis yra nusidažęs dichroitiškai tiek stipriai, kad tam tikrų bangų ilgio šviesą viena linkme absorbuoja labai stiprai, o kita linkme visiškai neabsorbuoja. Tačiau imdami ir ne tokias kraštutines sąlygas gausime tą patį vaizdą. Užtenka, kad sluoksnio pluošteliai būtų tik truputį dichroitiškai dažyti ir fotodichroizmas susidarys. Reiškia nupieštas fotodichroizmo susidarymo vaizdas pakankamai išaiškina šito proceso mechanizmą. Šitas procesas visus fotodichroizmo reiškinius daro suprantamus ir šiandien nėra žinoma tam vaizdui prieštaraujančių atsitikimų. Turint galvoje, kad įvairūs dažai iškristalinti ant stiklo plokštelių, be rišamojo sluoksnio, fotodichroizmo nerodo ir kad rišamojo sluksnio kiekis fotodichroitinių efektų didumui turi lemiamos įtakos, aukščiau nupieštasis fotodichroizmo susidarymo vaizdas darosi labai patikimas.

Išvados.

1. Nustatyta: kad fotodichroizmas yra glaudžiai susijęs su fotochemiškais dažų kitimais. Jautresnieji šviesai dažai rodo didesnį fotodichroizmo efektą. Be to, į efekto didumą lemiamos įtakos turi rišamasis sluoksnis. Juo didesnis rišamojo sluoksnio kiekis, juo didesnis susidaro fotodichroizmas.

2. Kad daugely dažų sluoksnių greta neigiamo tuo patim metu atsiranda ir teigiamojo fotodichroizmo. Didesni teigiamojo dichroizmo efektai gaunama veikiant sluoksnius spalvota šviesa. Teigiamąjį dichroizmą terodo tik tie dažai, kurių fotochemiškas skilimas vyksta per tam tikrus spalvotus tarpinius produktus.

3. Neigamojo fotodichroizmo kreivės, nustatytos sužadinant dichroizmą balta poliarizinta šviesa, gerai sudera su šviesos absorbcijos kreivėmis. Žymesnius nukrypimus terodo tik tie dažai, kurie jau baltos šviesos poveiky duoda teigiamąjį tofodichroizmą. Bet ir tų dažų sluoksniuose neigiamasis dichroizmas visada susidaro dažo absorbcijos spektro rajone ir rodo visus absorbcijos keivės iškilimus ir įlenkimus.

4. Neigiamojo fotodichroizmo visada atsiranda dažo absorbcijos spektro sumažėjimo, o teigiamojo absorbcijos padidėjimo rajonuose. Vadinasi, neigiamasis dichroizmas yra fotochemiško dažo skilimo išdava, o teigiamasis yra fotochemiško spalvotų tarpinių produktų susidarymo išdava.

5. Dichroitinis spalvų prisitaikymas yra susijęs su teigiamuoju fotodichroizmu ir yra tarpiniu spalvotų fotochemiškos reakcijos produktų susidarymo išdava. Tie dažai, kurie nerodo teigiamojo fotodichroizmo, nepasižymi nė mažiausiu spalvų prisitaikymu.

6. Koncentruotesniuose sluoksniuose po ilgesnio nušvietimo, greta fotodichroizmo, atsiranda apčiuopiamas dvigubas lūžimas. Dvigubo lūžimo ir fotodichroizmo santykis gerai atitinka Zocher'o taisyklę. Didesnį dvigubą lūžimą terodo tie dažai, kurių sluoksniuose nesusidaro teigiamojo fotodichroizmo.

7. Nustatyta, kad rišamasis sluoksnis lemia ne tik fotodichroizmo didumą ir formą, bet turi didelės įtakos fotoche-

miškam dažo jautrumui. Sausuose kolodijaus ir želatinos sluoksniuose beveik visų tirtųjų dažų absorbcijos spektrai yra žymiai pasistūmę ilgųjų bangų spektro pusėn, palyginamai su tų pačių dažų kristalų, arba tirpalų absorbcijos spektrais. Juo didesnė absorbcijos spektro perstuma randonon spektro pusėn, juo dažas fototechniškai būna jautresnis ir rodo didesnį fotodichroizmo efektą. Absorbcijos spektrų perstuma ir su tuo susijęs fototechemiškas dažo jautrumo padidėjimas yra suprantamas, priėmus adsorbcijos jėgų veikimą. Rišamojo sluoksnio pluošteliai, adsorbuodami ant savo paviršiaus dažų molekulas, deformuoja jas ir susilpnina tarp atskirų molekulos atomų, arba atomų grupių chemiškus ryšius.

8. Pats fotodichroizmo fenomenas yra išdava fotochemiško dažo medžiagos kitimo, vykstančio ant rišamojo sluoksnio pluoštelių paviršiaus. Anizotropiniai rišamojo sluoksnio pluošteliai, adsorbuodami dažų molekulas, arba jungdamiesi su jomis, patys dažosi dichroitiškai. Šito pirminio dichroizmo pastebėti negalima, nes dichroitiniai pluošteliai yra amikroninių dimensijų ir statistiniai pasiskirstę sluoksny visomis galimomis linkmėmis. Veikiant sluoksnius poliarizinta šviesa, atskiri pluošteliai, kurių linkmė atitinka šviesos elektriško vektoriaus linkmę, blunka, arba susidarant fotochemiškos reakcijos metu naujam dažui, dažosi dichroitiškai kita spalva ir suteikia tuo būdu nušviestajam sluoksniui anizatropijos savybes. Jeigu fotochemiškas dažo blukimas, arba naujo dažo susidarymas vyksta ne ant anizotropinių rišamojo sluoksnio pluoštelių, bet vienodai visame sluoksny, tada fotodichroizmo nesusidaro.

9. Daugumas dažų kolodijaus sluoksniuose šviesai yra daug jautresni, negu želatinos sluoksniuose. Panašiuose dažų blukimo procesuose kolodijaus nitro grupės vaidina žymų vaidmenį. Trifenilio metano eilės dažų amino grupės, šviesos poveiky, jungiasi su kolodijaus nitro grupėmis, o geltonas metiloranžas pereina į raudoną.

Šis darbas atliktas Leipcigo fizinės chemijos institute fotochemijos skyriuje. To skyriaus vedėjui profesoriui Weigertui, už pasiūlytą temą ir nenuilstamą šiuo darbu domėjimąsi, bei patarimus ir nurodymus autorius reiškia giliausią padėką. Be to, autorius jaučia malonią pareigą išreikšti savo nuoširdžią padėką V. D. U. Matematikos - Gamtos fakultetui už komandiruotę ir ypatingai savo gerb. Mokytojui ir Cchefui prof. V. Čepinskiui už jo nuoširdų prielankumą ir gyvą šiuo darbu domėjimąsi.

Pastebėtų svarbesnių klaidų atitaisymas

		Atspausta	Turi būti
Psl. 193 eil.	1 iš viršaus	Kando	Kondo
„ 193 „	14 iš „	Kando	Kondo
„ 196 „	10 iš apačios	Hochster	Höchster
„ 198 „	1 iš viršaus	...cosδ^{22})	...Cosδ^{21})
„ 217 „	9 iš „	frifenilio	trifenilio
„ 245 „	5 iš „	absorbuoja	adsorbuoja
„ 246 „	17 iš apačios	Debey	Debye
„ 250 „	10 iš viršaus	$E_m \lambda_1$	$E_e \lambda_1$

Summary.

This work contains the results obtained in studying photodichroism (Weigert's effect) of solid layers of gelatin and collodion containing certain dyes. A number of various dyes were studied most of them belonging to cyanine, triphenyl-methane, azo- and flourescein series. It was shown that the extent of Weigerts effect is directly proportional to photochemical sensitivity of the dye and also to the strength of the layer of collodion or gelatin.

Positive photodichroism can be frequently observed alongside with negative in cases of many dye-stuffs. It was shown that negative dichroism occurs as a rule in the regions of diminisched absorption when the spectra of primary dye-stuffs are considered.

The curves of negative photodichroism excited by white polarised light show good coincidence with those of absorption spectra. The positive dichroism is seen in the regions of increment of absorption spectra. From the changes the absorption curves on irradiating layers of collodion containing cyanine or triphenylmethane dyes with white and colored polarised light, conclusion was drawn that negative dichroism is due to photochemical changes of the primary dye-stuff, whilst positive dichroism is due to the new dye-stuff which is formed during irradiation and which has its own distinctive spectrum.

It was proved that photodichroitic adaptation of colors is shown distinctly only by those dyes which also show both kinds of photodichroism when present in collodion or gelatine layers. The meaning of this is that maximum of color adaptation is shown only by such systems which are complicated by light with formation of one or several colored products each with its own individual absorption spectrum. In the layers of dye-stuffs that fail to show positive dichroism the phenomenon of color adaptation was never observed.

It was noted that most of dyes are more sensitive to light when incorporated in a layer of gelatine or collodion, than when

dissolved or examined as crystalls. Photochemical sensitivity of the dye is paralell to schifting of its absorption spectrum towards the end of the longer waves. Hance conclusion is drawn that adsorption of dyes in this phenomena plays most important part, and also that photochemical changes go exeptionally on the surface of the bundles formed in the medium used for layers.

An explanation of phenomenon of photodichroism is offered. It is believed that primary seat of manifestation of photoanisotropy are anisotropic bundles of colloid medium, i. e. gelatine or collodion which are colored by the dyes dichroitically. These bundles are situated in the layer without any particular order and the layer appears thetefore statistically isotropic. Under influence of polarised light, some of the bundles, especially those corresponding in direction to vibration of light, absorb the light more effectively than other bundles. The dyestuff adsorbed in this way on the surface of such bundles is changed photochemically quicker than on the other bundles. For this reason isotropy of the primary layer is readily disturbed by irradiation; previously isotropic layers are rendered by light distinctly anisotropic.

This work was made in the Institute of Physical Chemistry, Leipzig, Prof. Weigerts Laboratory. I am much indebted to the latter for the theme, advices and guidance.

Alfonsas Zubrys

Ueber die Phytoxanthine Xanthophyll und Zeaxanthin

Apie fitoksantinus: ksantofilą ir zeaksantiną

A. Zubrys.

Ueber die Phytoxanthine Xantophyll und Zeaxanthin.

I. Einleitung.

Geschichte des Xanthophylls und des Zeaxanthins.

Berzelius[1]) hat im Jahre (1837) Versuche über die Farbe des durch den Einfluss der Herbstkälte veränderten Laubes angestellt. Er hat das herbstliche frisch abgepflückte Laub von Pyrus communis in der Kälte mit Alkohol ausgezogen, den alkoholischen Extrakt eingeengt, mit schwacher Kalilauge behandelt und eine gelbe schmierige Substanz erhalten. Es ist ihm nicht gelungen eine für die damalige Zeit zu schwierige Aufgabe zu lösen — den fettlöslichen Farbstoff von fettartigen Begleitstoffen zu trennen.

Für diesen gelben Farbstoff prägte *Berzelius* den Namen *„Blattgelb"* oder *„Xanthophyll"* (von ξανθὸς — gelb, und φύλλον — Laub). „Dieser gelbe Farbstoff", schreibt er, „ist also ein eigentümliches Fett, ein Mittelding zwischen fettem Oel und Harz, welches unter Beibehaltung seiner Eigenschaft in Alkohol schwer löslich, schmierig und fettig zu sein, ausgebleicht werden kann".

Husemann[2]) (1861—1867) hat eine ausführliche Arbeit über Carotin und Hydrocarotin aus Daucus Carota veröffentlicht. Er hat rote Mohrrüben zerrieben, ausgepresst, den Pressrückstand mit Weingeist ausgezogen und dann das mit Alkohol ausgekochte Coagulum des Möhrensaftes mit Schwefelkohlenstoff extrahiert. Nach der Konzentration der Schwefelkohlenstoffauszüge, ist es ihm gelungen aus Schwefelkohlen-

---

[1]) Liebigs Ann. *21*, 257 (1837).

[2]) Liebigs Ann. *117*, 200 (1861); Arch. Pharm. II Reihe, *129*, 30 (1867).

stoff - Methylalkohol kristallisiertes Carotin zu isolieren, dem er die Formel $C_{36}H_{24}O_2$ zugeschrieben hat. Merkwürdigerweise stimmen die von *Husemann* gefundenen Analysenwerte des Carotins (C 84,14; 83,98% H 9,80; 9,77%) ziemlich gut mit den Analysenwerten des Xanthophylls (C 84,44% H 9,93% überein; möglicherweise hat er ein Oxydationsprodukt des Carotins oder vielleicht ein isomeres des Xanthophylls unter den Händen gehabt.

Während *Arnaud*[1]) in seinen eingehenden Untersuchungen (1885—1887) nur einen gelben Begleiter des Chlorophylls, das Carotin berücksichtigt hat, wurde von anderen Forschern *J. Borodine*[2]), *N. A. Monterverde*[3]) und *A. Tschirch*[4]) beobachtet, dass im grünen Blatt neben Carotin noch ein weiterer gelber kristallisierbarer Farbstoff, der leicht in Alkohol und schwer in Benzin löslich ist, vorkommt. Diese Beobachtungen wurden durch spektroanalytische Untersuchungen von *C. A. Schunck*[5]) ergänzt.

R. Willstätter und *W. Mieg*[6]) (1907) haben die alkoholischen Extrakte getrockneter Brennesseln mit Alkalilauge verseift, die gelben Stoffe aus der alkoholischen in die ätherische Lösung übergeführt, eingeengt, mit Petroläther gefällt und kristallisierten gelben Farbstoff von Smp. 172° isoliert. Für diesen gelben Farbstoff haben sie den von *Berzelius* gegebenen Namen Xanthophyll übernommen. R. Willstätter und W. Mieg haben auch die Eigenschaften des Xanthophylls beschrieben, seine *Bruttoformel* $C_{40}H_{56}O_2$ auf Grund der Elementaranalyse, Analyse des jodärmsten Jodadditionsproduktes $C_{40}H_{56}O_2J_2$ und Molekulargewichtsbestimmung festgelegt.

Im Jahre 1869 hat *Thuidichum* in seiner Arbeit „Results of researches on Luteine and the spectra of yellow organic sub-

---

[1]) Compt. rend. *100*, 751 (1885); *102*, 1119 und 1319 (1886); *104*, 1293 (1887); *109*, 911 (1889); Bull. soc. chim. *48*, 64 (1887).

[2]) Melanges biologiques tirés du Bull. de l'Acad. Impér. de St. Petersbourg *11*, 512 (1883).

[3]) loc. cit., Seite 148.

[4]) Ber. d. deutsch. botan. Ges. *14*, 76 (1896); *22*, 414 (1904).

[5]) Proc. Roy. Soc. *63*, 389 (1898); *65*, 177 (1899); *72*, 165 (1904).

[6]) Liebigs Ann. *355*, 6—10, 21—28 (1907).

stances, contained in animals and plants"[1]) darauf hingewiesen, dass im Mais ein Farbstoff vorkommt, der mit Farbstoffen aus Corpus luteum, Blättern u.s.w. verwandt ist. *Palmer* und *Eckles*[2]) (1914) haben den Maisfarbstoff ebenfalls untersucht und festgestellt, dass er mit dem Xanthophyll aus Blättern spektroskopisch übereinstimmt. *H. H. Escher* (1923) hat den Maisfarbstoff zu isolieren versucht, aber er konnte ihn nur in kleiner Menge erhalten und daher nicht näher charakterisieren. Erst *P. Karrer, H. Salomon* und *H. Wehrli*[3]) (1929) haben diese Arbeiten wieder aufgenommen und aus 100 kg. Mais (Zea mays) ca. 0,2 g des Maisfarbstoffes von Smp. 201°—202° isoliert, seine Formel $C_{40}H_{56}O_2$ festgestellt, seine Eigenschaften angegeben und ihn *„Zeaxanthin"* genannt.

Vorkommen des Xanthophylls und des Zeaxanthins in der Natur.

In der Natur kommt Xanthophyll in den grünen Pflanzenblättern und in gelben Blütenblättern als Ester oder in freiem unverestertem Zustand vor. Das Zeaxanthin wurde in Samen, Beeren und Blütenblättern als Ester aufgefunden. Es ist nicht immer leicht die Frage nach dem Vorkommen des Xanthophylls und Zeaxanthins in der Natur in freier oder veresterter Form aufzuklären, weil die Isolierung der beiden Pigmente gewöhnlich mit einem Verseifungsprozess verbunden ist. In jungem Gras und in Brennesselblättern[4]) ist Xanthophyll in freiem Zustand vorhanden, denn es konnte daraus ohne vorherige Verseifung isoliert werden. Nach Untersuchungen von *R. Kuhn* und *A. Winterstein* findet man in vielen Blüten neben freiem Xanthophyll hauptsächlich Xanthophyllester. In der Mehrzahl von gelben Blüten sind Xanthophyll und Zeaxanthin mit Fettsäuren, vorzugsweise mit Palmitinsäure verestert.

Der Dipalmitinsäureester des Xanthophylls von Smp. 92° ist, nach seinem ersten Nachweis in *Helenium autumnale, Helenien*[5]) genannt worden. Dem Dipalmitinsäureester des Zeaxanthins von Smp. 98,5—99,5°, der in *Physalis* (Judenkirsche)

[1]) Proc. Roy. Soc. London *17*, 253—256 (1869).
[2]) Missouri Agr. Exp. Sta. Res. Bull. *10*, 339 uff.
[3]) Helv. *12*, 790 (1929).
[4]) Helv. *14*, 619 (1931).
[5]) Ber. *63*, 1489 (1930); Naturwiss. *18*, 418 (1930).

von R. Kuhn und W. Wiegand aufgefunden wurde, ist der Name *Physalien* gegeben worden.

Folgende Tabelle gibt eine Uebersicht der grünen Pflanzen, Blüten und Früchte, aus welchen Xanthophyll und Zeaxanthin isoliert wurden.

Tabelle 1.

Xanthophyll in Blumen.	Xanthophyll in grünen Pflanzen[2]).
Arnica montana[1])	Aesculus hippocastanum (Rosskastanie)
Caltha palustris[3]) (Dotterblume)	Medicago sativa (Luzerne)
Cheiranthus Sennoneri[1])	Spinacia glabra (Spinat)
Doronicum Pardalianthes[1])	Trifolium pratense (Wiesenklee)
Helenium autumnale[1])[2])	Urtica dioica (Brennessel)
Helenium grandicephalum[1])	Zea mais (Gelber mais)
Helianthus annus[2])[5]) (Sonnenblume)	Gras
Heliopsis scabrae major[1])	
Heliopsis scabrae cinniaeflorae[1])	Zeaxanthin.
Narcissus pseudonarcissus[1])	
Ranunculus arvensis L[3]) (Ackerhahnenfuss)	Capsicum annum[6]) (in der Fruchthaut)
Rudbecchia Neumanii[2])	Evonymus europaeus[7]) (Spindelbaum - in den Samenhüllen)
Silphium perfoliatum[1])	Lycium halimifollium[8]) (Bocksdorn - in roten Beeren)
Tagetes aurea[1])	Physalis Alkengi[9]) (in den Beeren und Kelchblättern)
Tagetes patula nana[1])	Physalis Franchetti[9]) (in den Beeren und Kelchblättern)
Tagetes grandiflora[2])	Seneccio Doronicum[3]) (Gemswurz - Kreuzkraut — in Blüten)
Taraxacum officinale[4]) (Löwenzahn)	Zea mais[10])
Tragopogon pratensis[3])	
Trollius europaeus L[3]) (Trollblume)	
Tropaeolum majus[1])	

[1]) R. Kuhn und A. Winterstein, Naturwiss. *1930*, 754.

[2]) R. Kuhn, A. Winterstein und E. Lederer, Z. physiol. Ch. *197*, 141 (1931).

[3]) P. Karrer und A. Notthaft, Helv.. *15*, 1195 (1932).

[4]) P. Karrer und H. Salomon, Helv. *13*, 1063 (1930).

[5]) L. Zechmeister und P. Tuzson, Ber. *63*, 3203 (1930).

[6]) L. Zechmeister und L. v. Cholnoky, Liebigs Ann. *489*, 6 (1931).

[7]) L. Zechmeister und K. Szilárd, Z. physiol. Ch. *190*, 67 (1930).

[8]) L. Zechmeister und L. v. Cholnoky, Z. physiol. Ch. *189*, 159 (1930); Liebigs Ann. *481*, 42 (1932).

[9]) R. Kuhn und W Wiegand, Helv. *12*, 499 (1929). — R. Kuhn, A. Winterstein und W. Kaufmann, Ber. *63*, 1489 (1930).

[10]) P. Karrer, H. Salomon und H. Wehrli, Helv. *12*, 790 (1930).

Der Organismus der Tiere ist nicht befähigt von sich aus die Farbstoffe der Carotinreihe bzw. Xanthophyll und Zeaxanthin aufzubauen, er entnimmt sie vielmehr dem Pflanzenreich. Xanthophyll wurde in Blutserum, Fett, Leber, Milz und Nebenniere des Menschen aufgefunden[1]). Aus Schaf - und Kuhkot ist Xanthophyll[2]) von *H. Fischer* und *P Karrer* isoliert und beschrieben worden; in seinen Eigenschaften stimmt es vollständig mit dem aus Pflanzen isolierten Xanthophyll überein.

Nach Untersuchungen von *R. Kuhn* und *Mitarbeitern* ist der Eidotterfarbstoff — *Lutein* als eine Mischung von Xanthophyll und Zeaxanthin zu betrachten. *L. S. Palmer* hat zuerst die Bildung des Luteins im Hühnerei auf die Anwesenheit von Xanthophyll in der Nahrung zurückgeführt. Nach späteren Versuchen von *H. Brockmann* hat es sich gezeigt, dass je nach der Fütterung der Hühner sich Eidotter gewinnen lassen, die fast ausschliesslich Zeaxanthin oder Xanthophyll enthalten. Da die oben erwähnten Pigmente im Pflanzenreich weit verbreitet sind, so ist es wohl möglich, dass sie ohne chemische Veränderung in den Dotter des Huhnes gelangen.

II. Zur Frage der Einheitlichkeit des Xanthophylls.

Die Frage nach der Einheitlichkeit des Xanthophylls wurde öfters von Botanikern und Chemikern erörtert.

Der Botaniker *Tswett*[3]) unterschied vier verschiedene Xanthophylle des grünen Blattes (α, α' α'', β), die er durch fraktionierte Adsorption einer Schwefelkohlenstofflösung an Calciumcarbonat nachwies.

Diese vier Komponenten zeigen nach Tswett kleine Differenzen bezüglich der Lage der Absorptionsbanden. *Tswett* behauptet, das *Blattxanthophyll sei ein isomorphes Gemisch* von zwei oder drei Komponenten, worin α überwiegt.

---

[1]) Stelzner. Literatur Regist. 1683 (1919—1921).

[2]) H. Fischer, Z. physiol. Ch. *96*, 295 (1915—16). — P. Karrer und A. Helfenstein, *Helv. 13*, 86 (1930).

[3]) Die Chromophylle in der Pflanzen- und Tierwelt, Warschau (1910).

C. A. Schunck[1]) hat in seinen Untersuchungen über die gelben Blütenfarbstoffe auf spektroskopischem Wege drei Xanthophylle unterschieden,die er als L, B und Y bezeichnet.

Aehnliche Beobachtungen wurden auch später van *L. S. Palmer* und *C. Eckles*[2]) gemacht. Diese Komponenten des Xanthophylls sind noch nie in kristallisiertem Zustande isoliert und beschrieben worden.

R. Willstätter und *A. Stoll* waren auch von der Einheitlichkeit des Xanthophylls nicht ganz überzeugt, wobei sie besonders die Aehnlichkeit des Blattxanthophylls mit dem Lutein betonten: „Wenn wir die ausserordentliche Aehnlichkeit des Xanthophylls der Blätter mit dem unten erwähnten Xanthophyll aus dem Hühnereidotter — nur der Schmelzpunkt ist unterscheidend — berücksichtigen, so können wir die Möglichkeit nicht ausschliessen, dass die Krystalle des Xanthophylls der Chloroplasten aus sehr ähnlichen isomorphen und isomeren Körpern bestehen, für deren Trennung wir keine präparativen Methoden haben. Indessen wäre es auch möglich dass bei der chromatographischen Analyse Xanthophyll durch Oxydation,der es in adsorbiertem Zustand, besonders leicht unterliegt, Veränderung erlitten hat"[3]).

Nachdem *P. Karrer. H. Salomon und H. Vehrli*[4]) das mit Xanthophyll isomere Zeaxantin isoliert haben, zweifeln sie auch an der Einheitlichkeit des Xanthophylls. „Auch wir sind von der Einheitlichkeit des Blätterxanthophylls keineswegs überzeugt; die bisher reinsten, am häufigsten aus absolutem Methylalkohol umkristallisierten Xanthophyllpräparate schmelzen nicht bei 173—174°, sondern bei 186—187° (unkorr.) und der Mischschmelzpunkt mit Eierlutein (Smp. 193°) lag bei ca. 190° (unscharf)".

L. Zechmeister und P. Tuzson (1929) haben die Frage nach der Einheitlichkeit des Xanthophylls wieder aufgerollt, indem sie „je nach dem Extraktionsverfahren" des Xantho-

---

[1]) Proced. Roy. Soc. *72*, 165 (1903).

[2]) L. S. Palmer, Carotinoids and related pigments, New York (1922).

[3]) R. Willstätter und A. Stoll. Untersuchungen über Chlorophyll, Berlin 1913. S. 235.

[4]) Helv. *12*, 792 (1929).

phylls aus Brennesseln verschiedene Drehwerte erzielten. Sie extrahierten Xanthophyll aus Brennesseln einmal nach der Methode von Willstätter und Stoll (Acetonverfahren) und ein anderes Mal mit Alkohol (Alkoholverfahren), sie bestimmten die Drehwerte des analysenreinen Xanthophylls und die Drehwerte des Perhydro-xanthophylls.

Folgende Tabelle gibt die Zusammenfassung der von ihnen erhaltenen Resultate[1])

Tabelle 2.

Xanthophyll extrahiert aus Brennesseln	Smp. korr.	Spez. Drehung in Chloroform	Spez. Drehung von Perhydro - xanthophyll		
			in Aether $[\alpha]^{24}_D$	in Benzol $[\alpha]^{24}_D$	in Chloroform, $[\alpha]^{18}_D$
Nach Acetonverfahren	172°	—	— 9,2°	— 9,8°	— 7,5°
„	175 —176	$[\alpha]^{18}_C = +137°$			+ 28°
„	175,5—176,5	$[\alpha]^{27}_C = +161°$			
„	176 —177	$[\alpha]^{27}_C = +164°$			
Nach Alkoholverfahren	175 —176	$[\alpha]^{18}_C = +192°$			+ 21°
„		$[\alpha]^{18}_C = +174°$			
„	175,5—176,5	$[\alpha]^{27}_C = +142°$			
„	175,5—176,5	$[\alpha]^{27}_C = +136°$			

[1]) Ber. *61*, 2009 (1928); Ber. *62*, 2230 (1929).

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass die Drehwerte des Brennessel-xanthophylls von demselben Schmelzpunkt je nach dem Präparat zwischen 136—192° variiren. *Ein enger Zusammenhang zwischen Drehwerten und Extraktionsverfahren ist daraus kaum zu ersehen.*

Auch andere Forscher haben bei Xanthophylluntersuchungen auf Bestimmung der Schmelzpunkte und Drehwerte besonderen Wert gelegt.

Tabelle 3.

Xanthophyll isoliert aus	Smp.	Spez. Drehung (Chloroform)
Löwenzahn[1])	175 —176° unkorr.	$[\alpha]^{20}C = +\ 167{,}2^0$
Schaf - und Kuhkot[2])	190°—191° unkorr.	$[\alpha]^{20}C = +\ 90^0$
Schafkot[3])	192 —193°	—
Sonnenblume[4])	195° unkorr.	$[\alpha]^{18}C = +\ 75^0$

R. Kuhn, A. Winterstein und *E. Lederer*[5]) (1931) haben ebenfalls die Frage nach der Einheitlichkeit des Xanthophylls aus Laubblättern und gelben Blütenblättern zu lösen versucht.

Zur Darstellung des Xanthophylls haben sie verschiedene Isolierungsmethoden angewendet und dann die Schmelzpunkte und Drehwerte des isolierten Xanthophylls verglichen.

1) Tagetes wurden mit Petroläther extrahiert und der erhaltene Ester mit Natriumäthylat verseift.

2) Brennesseln wurden nach Willstätter und Stoll[6]) verarbeitet. Diese Methode geht von der Extraktion der Brennesseln mit wasserhaltigem Aceton aus und beruht im weiteren auf der Entmischung mit Petroläther und der Entziehung des Xanthophylls aus dem acetonhaltigen Petroläther mittels 80-proz. Methylalkohol.

---

[1]) P. Karrer und H. Salomon, Helv. *13*, 1063 (1930).

[2]) P. Karrer und A. Helfenstein, Helv. *13*, 86 (1930).

[3]) H. Fischer Z. physiol Ch. *96*, 295 (1915/16); *187*, 133 (1930).

[4]) L. Zechmeister und P. Tuzson, Ber. *63*, 2303 (1930). Die Autoren behaupten, dass Sonnenblume-xanthophyll identisch mit Lutein ist und deshalb nennen ihn Lutein.

[5]) Z. physiol. *Ch. 197*, 141 (1931).

[6]) Untersuchungen über Chlorophyll, Berlin 1913, S. 238.

3) Brennesseln wurden mit 80-proz. Methanol und Aether extrahiert, und die von Methylalkohol getrennte ätherische xanthophyllhaltige Schicht mit 10-proz. methylalkoholischer Kalilauge verseift.

4) Gras wurde mit Aceton extrahiert, mit Petroläther vermischt, und durch Versetzen mit Wasser Xanthophyll direkt ohne Verseifung abgeschieden.

Die Reinigung des erhaltenen rohen Xanthophylls von Smp. 175—180° geschah durch Umkristallisieren aus Methanol: Aether oder durch Entmischung der Rohprodukte zwischen Petroläther und wässrigem Methanol und einmalige Kristallisation aus Methanol: Aether.

Die Bestimmung der Drehwerte erfolgte in einem Polarisationsapparat der mit einer sehr lichtstarken Quarz - Cadmiumlampe beleuchtet wurde.

In folgender Tabelle haben sie die Ergebnisse ihrer Untersuchung zusammengefasst:

Tabelle 4.

Xanthophyllpräparate aus grünen Laubblättern	Smp. (korr.)	$[\alpha]^{18}_{Cd}$ Essigester
Rosskastanie (Aesculus hippocastanum)	191 —191,5°	+144°
Brennessel (Urtica dioica)	191 —191,5	+140
Wiesenklee (Trifolium pratense)	190,5—191	+152
Gelber Mais (Zea mais)	192,5—193	+140
Luzerne (Medicago sativa)	192 —192,5	+143
Spinat (Spinacia glabra)	191,5—192	+141
Gras	192,5—193	+138

Xanthophyllpräparate aus gelben Blütenblättern	Smp. (korr.)	$[\alpha]^{18}_{Cd}$ Essigester
Tagetes grandiflora	192 —192,5°	+144°
Helenium autumnale	191,5—192	+145
Rudbecchia Neumannii	192,5—193	+141
Helianthus annus	192,5—193	+141

Auf Grund ihrer Untersuchungen sind *Kuhn und seine Mitarbeiter* zur Ueberzeugung gelangt dass unabhängig von

der Herkunft und Darstellungsweise, stets derselbe Farbstoff von Smp. 193° (korr.) und $[\alpha]^{18}_{Cd}=+160^{0}$ (Chloroform) bzw. $[\alpha]^{18}_{Cd}=+145^{0}$ (Essigester) erhalten wird.

Die von *R. Kuhn und A. Winterstein*[1]) früher angegebenen niedrigen Drehungswerte für Xanthophyll aus Gras und Brennesseln wurden von ihnen durch ungenaue polarimetrische Ablesungen erklärt.

Nachdem es *R. Kuhn und seinen Mitarbeitern* gelungen ist, den Dotterfarbstoff — Lutein durch Anvendung der chromatographischen Analyse einer Schwefelkohlenstoff - Lösung über Calciumcarbonat in Xanthophyll und Zeaxanthin zu trennen, und *R. Kuhn und A. Smakula* durch spektrophotometrische Analyse des Eidotterfarbstoffes diesen Befund bestätigten, nehmen *R. Kuhn und E. Lederer* zur Frage der Einheitlichkeit des Xanthophylls folgendermassen Stellung: „Es ist mit der Möglichkeit zu rechnen, dass auch unter den Xanthophyllen $C_{40}H_{56}O_2$ Fabstoffe von praktisch übereinstimmendem Spektrum, aber verschiedenem Drehungsvermögen vorkommen, die sich bei gleichartigem System der konjugierten Doppelbindungen durch die Stellung der Hydroxylgruppen unterscheiden. Die bisherigen Untersuchungen über Xanthophylle $C_{40}H_{56}O_2$ haben jedoch das Vorliegen einer solchen Isomerie noch in keinem Falle mit Sicherheit erwiesen. Ein Farbstoff der Carotinreihe kann, auch wenn er wiederholt umkristallisiert worden ist, erst dann als einheitlich gelten, wenn er sich bei der chromatographischen Analyse, bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel und Adsorbenzien nicht mehr differenzieren lässt“[2]).

Die früheren Beobachtungen über verschiedene Komponenten des Xanthophylls wären nach *R. Kuhn* und *Mitarbeitern*[3]) auf das Vorkommen einiger anderer sauerstoffhaltiger Carotinoide in Pflanzen zurückzuführen. So z. B. das Xanthophyll β von Tswett und Y von Schünck — auf das Violaxanthin, welches in Stiefmütterchen und in kleinen Mengen in Bren-

---

[1]) Naturwiss. *18*, 754 (1930).

[2]) Z. physiol. Ch. *200*, 110 (1931).

[3]) R. Kuhn, A. Winterstein und E. Lederer, Z. physiol. *Ch. 197*, 143 (1931) — R. Kuhn und A. Winterstein, Ber. *64*, 326 (1931).

nesseln vorkommt. Nach *P. Karrer* und *H. Salomon*[1]) würde das Xanthophyll aus Löwenzahnblüten mit dem B - Xanthophyll von C. A. Schunck und α, α' - Xanthophyll von Tswett übereinstimmen.

Wir haben versucht in die Frage nach der Einheitlichkeit des Xanthophylls, die vom chemischen, wie auch vom physiologischen Standpunkt nicht ohne Bedeutung ist, eine weitere Klärung zu bringen. Unsere Aufmerksamkeit war hauptsächlich auf die spez. Drehwerte des Perhydro-xanthophylls gerichtet.

Wir haben das Blattxanthophyll aus Brennesseln, Gras und Luzerne in grösserer Menge hergestellt, wobei wir zur Isolierung stets dasselbe Verfahren: Extraktion mit Aether, Verseifung mit alkoholischer Kalilauge, Auskochen mit Petroläther und fraktionierte Kristallisation aus Aether: Methanol angewendet haben. In allen Fällen erzielten wir analysenreine Xanthophyllpräparate von Smp. 185—186° (unkorr.) und von der spez Drehnung $[\alpha]_{643-644}^{19-20}$ in Chloroform 134—148° bei Brennesselxanthophyll und 118° bei Grasxanthophyll.

Dieser relativ grosse Unterschied in der spez. Drehnung wäre vielleicht durch die bereits von R. Kuhn betonte Unmöglichkeit genaue Messungen der tiefgefärbten Farbstofflösungen auszuführen erklärbar.

Durch katalytische Hydrierung mit Platinoxyd wurde das Xanthophyll in Perhydro-xanthophyll übergeführt das bekanntlich ein farbloses Oel dartellt und daher die Drehwerte mit grosser Genauigkeit zu bestimmen erlaubt. Die Hydrierung wurde teils in Essigester, teils in Eisessig mit dem getrocknetem Xanthophyll (ohne Kristallalkohol und mit Kristallalkohol) ausgeführt. Die spez Drehwerte $[\alpha]_D^{18-20^0}$ (in Benzol) des Perhydro-xanthophylls aus Brennesseln schwankten zwischen —11,8° und —18°, das Perhydro-xanthophyll aus Gras zeigte eine spez. Drehung von ca. —14°, aus Luzerne —18°.

Dies erlaubt uns zu schliessen, dass die spez. Drehwerte des Perhydro-xanthophylls unabhängig von der Herkunft des Blattxanthophylls (Brennessel, Gras, Luzerne) sind.

---

[1]) Helv. *13*, 1063 (1930).

Die von uns beobachtete theoretische Wasserstoffaufnahme bei der Hydrierung, sowie Analysen des Perhydro--xanthophylls sprechen gegen die Möglichkeit einer Bindung zwischen zwei oder mehreren Molekülen des hydrierten Produktes. Auch eine etwaige Polymerisation des Perhydro-xanthophylls kommt nicht in Betracht, da die von *L. Zechmeister und seiner Schule*[1]) ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen des Perhydro-xanthophylls mit dem normalen Molekulargewicht übereinstimmen.

Die Variation der spez. Drehwerte des Perhydro-xanthophylls ist von dem Hydrierungsverlauf abhängig. Bei rasch verlaufender Hydrierung (Hydrierung des Xanthophylls aus Luzerne) bekommt man höhere spez. Drehwerte, was mit der von R. Kuhn und seiner Schule[2]) gemachten Beobachtung für Perhydro-zeaxanthin im Einklang steht. Diese Erscheinung erinnert uns an die Regel von Ott[3]) und ist auf die Bildung der stereoisomeren Körper bei der Hydrierung zurückzuführen.

Die von zahlreichen Forschern gemachten Beobachtungen über verschiedene Schmelzpunkte und spezifische Drehwerte des Xanthophylls sowie seines Hydrierungsproduktes — des Perhydro-xanthophylls, haben die Frage nach der Einheitlichkeit des Xanthophylls aufgerollt, jedoch keine dieser Untersuchungen hat die Existenz auch nur einer einzigen Komponente bewiesen; somit *liegt heute für die Annahme einer Uneinheitlichkeit des Xanthophylls kein triftiger Grund vor.*

III. Zur Frage der Konstitution des Xanthophylls und des Zeaxanthins.

R. Pummerer und L. Rebmann haben Xanthophyll mit Benzopersäure[4]) und Chlorjod[5]) geprüft und gefunden dass diese Reaktionen auf 8 Doppelbindungen hindeuten. *L. Zechmeister* und *P. Tuzson*[6]) (1928) haben Xanthophyll aus Bren-

---

[1]) Ber. *61*, 2009 (1928); Ber *62*, 2230 (1929).

[2]) R. Kuhn, A Winterstein und W Kaufmann, Ber. *63*, 1489 (1930).

[3]) E. Ott und R. Schröter, Ber *60*, 624 (1927). Ott, Ber. *61*, 2119, 2124 (1928).

[4]) Ber. *61*, 1102 (1928).

[5]) Ber. *62*, 1417 (1929).

[6]) Ber. 61, *2003* (1928).

nesseln katalytisch mit Platin-Mohr in Eisessig hydriert und festgestellt, dass Xanthophyll 22 Wasserstoffatome bindet und somit 11 Doppelbindungen enthält. *R. Kuhn, A. Winterstein und W. Kaufmann*[1]) (1930) haben Zeaxanthin aus Physalis mit reduziertem Platinoxyd in einer Mischung von Eisessig und Hexan hydriert und gefunden, dass hinsichtlich der Zahl der Doppelbindungen Zeaxanthin mit Xanthophyll übereinstimmt.

Damit war es bewiesen, dass die zwei Isomere Xanthophyll und Zeaxanthin, denen die Formel $C_{40}H_{56}O_2$ zukommt, im wesentlichen aliphatischer Natur sein müssen, und zwar spricht die beobachtete Wasserstoffaufnahme für die Anwesenheit von zwei Kohlenstoffringen.

Seit Willstätters Unterschungen (1907) ist behauptet worden, dass im Xanthophyll die zwei Sauerstoffatome oxydartig gebunden sind. Nachdem *Zechmeister* dieselbe Zahl der Doppelbindungen im Carotin und Xanthophyll nachgewiesen hatte, nahm er an, dass die Sauerstoffatome im Xanthophyll als alkoxylhaltige - Gruppen vorhanden sind. „Die einfachste Annahme für das Verhältnis der beiden Farbstoffe besteht gegenwärtig darin, dass Carotin zwei Alkyle, Xanthophyll zwei Alkoxyl - Gruppen an entsprechenden Stellen des Moleküls enthält“[2]). Erst *P. Karrer, A. Helfenstein* und *H. Wehrli*[3]) (1930) haben aus der Zerewitinoff - Bestimmung der aktiven H - Atome den Schluss gezogen, dass Xanthophyll sowie Zeaxanthin zwei Hydroxylgruppen enthalten.

Durch die Synthese der Di - ester des Xanthophylls[4]) und Zeaxanthins[5]), Isolierung des Physaliens[6]) wurde das Vorhandensein der zwei Hydroxylgruppen im Xanthophyll und Zeaxanthin bestätigt.

Ein weiterer Beveis für die Anwesenheit der Hydroxylgruppen im Xanthophyll und Zeaxanthin wurde durch die

---

[1]) Ber. *63*, 1489 (1930).

[2]) Ber. *61*, 2006 (1928).

[3]) Helv. *13*, 88, 273 (1930).

[4]) P. Karrer und Seiichi Ischikawa, Helv. *13*, 709, 1099 (1930).

[5]) P. Karrer und Biasutti, Helv. *15*, 1198 (1932); — R. Kuhn, Winterstein und Kaufmann, Ber. *63*, 1497 (1930).

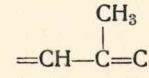
[6]) R. Kuhn und Wiegand, Helv. 12, 499 (1929).

Herstellung des Xanthophyll-monomethyläthers[1]) sowie des Mono- und Dimethyläthers[2]) des Zeaxanthins erbracht.

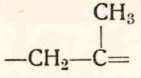
Einen wichtigen Schritt in der Konstitutionsaufklärung des Xanthophylls und Zeaxanthins taten *P. Karrer und seine Schule* indem sie diese Pigmente, ähnlich wie Carotin, dem Permanganat- und Chromsäureabbau unterwarfen.

Bei der Oxylation mit $KMnO_4$ liefert 1 Mol. Xanthophyll[3]) 3,8 Mol. Essigsäure, 1 Mol. Zeaxanthin[4]) 4,5 Mol. Essigsäure und bei der Oxydation mit Chromsäure — ca. 6 Mol. Essigsäure.

Diese Resultate wurden von *P. Karrer und H. Wehrli*[5]) geklärt, indem sie an bekannten Modellen zeigten, dass beim Permanganatabbau nur solche Methylgruppen glatt in Essigsäure übergeführt werden, die in die Atomgruppierung.



eingebaut sind, während die Methylgruppen die in stärker gesättigten Atomgrupierungen vorkommen, wie z. B.



durch Kaliumpermanganat nicht oder nur teiweise, durch Chromsäure jedoch vollständig zu Essigsäure oxydiert werden.

Die für Xanthophyll und Zexanthin gefundene Zahl der Doppelbindungen und die beim Kaliumpermanganat- und Chromsäure-abbau erhaltene Essigsäuremenge stimmen vollständig mit den entsprechenden Werten des Carotins überein und liessen schon die nahe strukturelle Verwandtschaft zwischen den genannten Pigmenten vermunten.

Diese Verwandtschaft zwischen Carotin und Xanthophyll sowie Zeaxanthin kommt auch darin zum Ausdruck, dass die von Dr. E. Branderberger aufgenommenen Röntgenspekt-

---

[1]) P. Karrer und Br. Jirgensons, Helv. *13*, 1102 (1930).

[2]) P. Karrer und Torizo Takahaschi, Helv. *16*, 1163 (1933).

[3]) P. Karrer und Mitarbeiter, Helv. *14*, 631 (1931); — J. H. Smith und H. A. Spoer, Journ. biol. chem. *86*, 755 (1931); — H. Wehrli, Diss. Zürich (1931).

[4]) P. Karrer und Mitarbeiter, Helv. *14*, 631 (1931); — H. Wehrli, Diss. Zürich, (1931).

[5]) H. Wehrli, Diss. Zürich (1931).

ren bei den drei Pigmenten keine Unterschiede erkennen lassen[1]).

R. Nilson und P. Karrer[2]) haben aus Blattxanthophyll (Brennesseln) den gesättigten Kohlenwasserstoff $C_{40}H_{78}$ von Sdp, $_{0,16}$ 244—250° hergestellt und ihn schwach rechtsdrehend gefunden. Seine spezifische Drehung in Aether $[\alpha]_D =$ $= +0{,}5°$ lag im selben Sinn und war von der gleichen Grössenordnung wie diejenige des Perhydro - carotins $[\alpha]_D =$ $= +0{,}25°$, welches aus Rohcarotin mit einer Drehnug von ca. $+40°$ hergestellt worden war.

Dies erlaubte ihnen zu schliessen, dass das Xanthophyll aus Brennesselblättern erhebliche Mengen α - Xanthophyll welches von α - Carotin ableitet, enthalten müsse.

In analoger Weise haben wir Zeaxanthin aus Physalien (Physalis) zu Kohlenwasserstoff abgebaut. Zu diesem Zweck haben wir Zeaxanthin katalytisch mit Platinoxyd nach Adams hydriert, im Perhydro-xanthophyll die Hydroxylgruppen mit Bromwasserstoff verestert und im Bromderivat die Bromatome reduktiv abgespalten.

$$C_{40}H_{54}(OH)_2 \xrightarrow{11H_2} C_{40}H_{76}(OH)_2 \xrightarrow{2HBr} C_{40}H_{76}Br_2 \xrightarrow{2H_2} C_{40}H_{78}$$

Die Analysen des erhaltenen Kohlenwasserstoffes stimmten nicht ganz genau auf die Formul $C_{40}H_{78}$, der Kohlenstoffgehalt war etwas zu hoch (ca. 0,5%) und der Wasserstoffgehalt etwas (ca. 0,5%) zu niedrig. Obwohl diese Substanz Permanganat in der Kälte nicht reduziert und Wasserstoff beim Schütteln mit Platin nicht mehr aufnimmt, scheint sie doch nicht ganz gesättigt zu sein, da sie sich in Tetranitromethan mit tieforanger Farbe löst. Vermutlich liegt also eine schwer reagierende Doppelbindung vor, wie sie z. B. in den Saponinen u. s. w. häufig vorkommt, und der erhöhte Kohlenstoff - - sowie der erniedrigte Wasserstoffgehalt des Kohlenwasserstoffes finden darin ihre Erklärung. Der Kohlenwasserstoff ist ein dickes, fast farbloses Oel, dass beim Erkalten teilweise in Nadeln kristallisiert. Sdp.$_{0,06}$ 226—229°. 3,33 g Substanz in 9,5 cm³ Lösung (Aether) liessen keine optische Drehnung er-

[1]) Helv. *14*, 619 (1931).
[2]) Helv. *14*, 843 (1931).

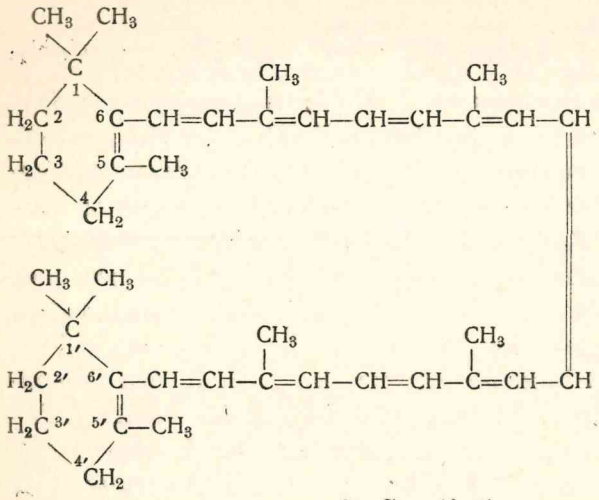
kennen. Die Substanz scheint daher optisch inaktiv zu sein, oder die spez. Drehung ist jedenfalls kleiner als $\pm 0{,}05^0$.

Nun sind aber die Verschiebungen der Absorptionsbanden zwischen β - *Carotin und Zeaxanthin* einerseits, α - *Carotin und Blattxanthophyll* andererseits praktisch gleich gross, so dass sich zwei analoge Paare ergeben:

Absorptionsbanden[1]) in CS_2.

β - Carotin	520	485	450	α - Carotin	511	478	448 mμ
Zeaxanthin	516	482	450	Xanthophyll	508	475	445

Dieser Umstand, sowie die Tatsache, dass unter denselben Bedingungen abgebautes Blattxanthophyll einen relativ stark optisch aktiven Kohlenwasserstoff $C_{40}H_{78}$ und Zeaxanthin einen optisch inaktiven Kohlenwasserstoff ergeben, erlaubt uns die Schlussfolgerung, dass Zeaxanthin aus Physalis ein Derivat des optisch inaktiven β - *Carotins ist,* und das Blattxanthophyll (mit dem Smp. 192°) ganz oder überwiegend ein α - Carotinderivat darstellt.

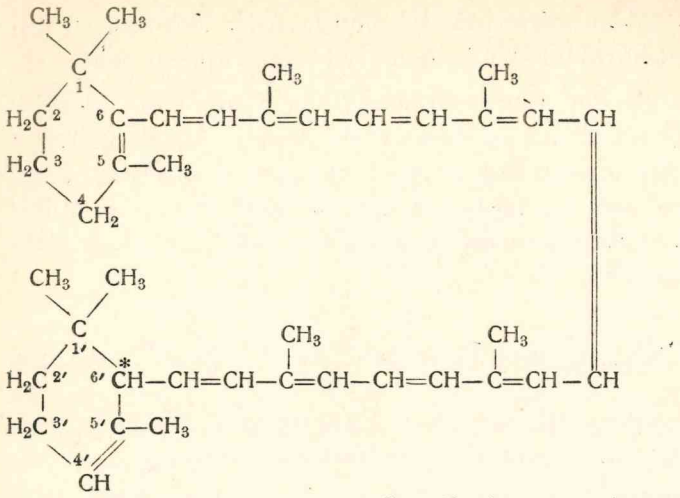


β - Carotin[2])

---

[1]) P. Karrer, R. Morf, E. v. Kraus und A. Zubrys, Helv. *15*, 490 (1932).

[2]) P. Karrer und Mitarbeiter, Helv. *14*, 833 (1931); R. Morf, Diss. Zürich (1932).



α - Carotin[1])

Durch früher erwähnte Arbeiten von *P. Karrer und seiner Schule,* sowie *R. Kuhn* und *Mitarbeitern* wurde die Anwesenheit der zwei Hydroxylgruppen im Xanthophyll und im Zeaxanthin bewiesen.

Die von *P. Karrer, H. Wehrli* und *A. Helfenstein*[2]) benutze Bestimmung der aktiven H - Atome nach Zerewitinoff, sowie die durch *R. Kuhn, A. Winterstein* und *W. Kaufmann*[3]) Auffindung der Xanthophyllester, können zwischen alkoholischen und enolischen Arten der Hydroxylgruppen nicht entscheiden; denn einerseits ergeben die Polyketone wie β - Carotinon und Rhodoxanthin ebenfalls positive Zerewitinoff - Werte, anderseits lassen sich die Enole unter bestimmten Veresterungsbedingungen (z. B. bei Gegenwart von Pyridin, das bei der Veresterung der Phytoxanthine auch benutzt wird) in die o - Acylderivate überführen[4]).

Aber die Tatsache, dass Xanthophyll und Zeaxanthin keine Carbonylreaktionen zeigen und genau 2 Mol. Methan aus Methylmagnesiumsalz frei setzen, macht das Vorliegen von Enol-

---

[1]) P. Karrer und Mitarbeiter, Helv. *15*, 490 (1932); Formel III, Helv. *14*, 617 (1931). — P. Karrer, R. Morf und O. Walker, Helv. *16*, 975 (1933).

[2]) Helv. *13*, 268 (1930).

[3]) Ber. *63*, 1496 (1930).

[4]) V. Meyer und P. Jacobson, Bd. *1*, 2, 268.

gruppen höchst unwahrscheinlich und legt den Schluss, auf alkoholischen Charakter der beiden Hydroxylgruppen, nahe.

Wir haben das Blattxanthophyll, in Perhydro - xanthophyll übergeführt und in diesem die beiden Alkoholgruppen mittels Chromsäure zu Ketogruppen oxydiert. In mässiger Ausbeute bildete sich das ölige Diketon, welches als ein kristallisierendes Di - semicarbazon von Smp. 158° charakterisiert werden konnte.

$$C_{40}H_{54}(OH)_2 \xrightarrow{11H_2} C_{40}H_{76}(OH)_2 \xrightarrow{O_2} C_{40}H_{74}O_2 \xrightarrow{2H_2N—NH—CO—NH_2} C_{42}H_{80}O_2N_6$$

Das Xanthophyll war in analysenreinem Zustande teils aus Gras, teils aus Brennesseln gewonnen worden.

Die Oxydation des Perhydro-xanthophlls zum Diketon ist auch auf dem Wege der Dehydrierung mittels Kupferbronze durchgeführt worden. Die Ausbeute an Keton war dabei bedeutend schlechter und es gelang im diesem Falle nicht, das Di - semicarbazon auf den richtigen Schmelzpunkt zu bringen.

Durch die Oxydation des Perhydro - xanthophylls zu einem Diketon haben wir bewiesen, dass Xanthophyll zwei sekundäre alkoholische OH—Gruppen enthält.

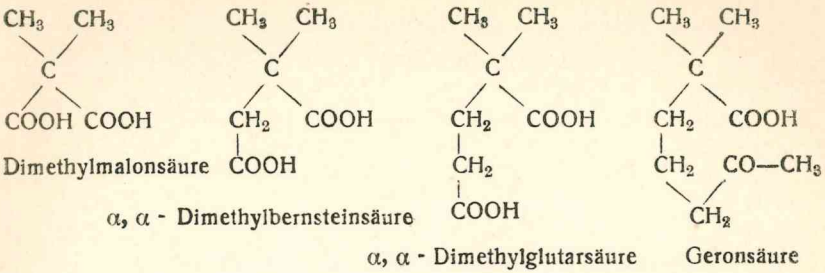
P. Karrer, A. Hellfenstein, H. Wehrli und *A. Wettstein*[1]) haben das Xanthophyll und Zeaxanthin in Eisessig bei Zimmertemperatur ozonisiert und darauffolgend mit Kaliumpermanganat oxydiert,wobei sie Dimethylmalonsäure und α, α - Dimenthylbernsteinsäure nachweisen konnten, während α, α - Dimethylglutarsäure, die als die dritte Dicarbonsäure bei Carotinabbau mit Kaliumpermanganat auftritt, nicht gefasst wurde. Auch die Geronsäure, die sich bei Ozonabbau von β - Carotin[2]), bzw. Geronsäure und Isogeronsäure[3]) die sich beim Ozonabbau von α - Carotin bilden, wurden beim Xanthophyl - und Zeaxanthinabbau nicht festgestellt.

---

[1]) Helv. *13*, 268 (1930); *13*, 271 (1930); *13*, 1095 (1930); *14*, 629 (1931).

[2]) R. Morf, Diss. Zürich (1932).

[3]) P. Karrer, R. Morf und O. Walker, Helv. *16*, 975 (1933).



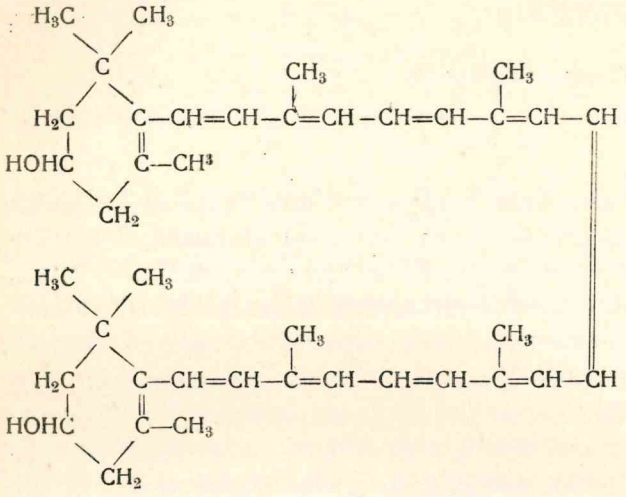
Diese Tatsache, dass Xanthophyll und Zeaxanthin ähnlich wie α - und β - Carotin beim Kaliumpermanganatabbau Dimethylmalonsäure und α, α - Dimethylbernsteinsäure ergeben, hebt besonders die nahe Verwandtschaft der beiden Phytoxanthine mit Carotin hervor, und das Fehlen der α, α - Dimethylglutarsäure deutet darauf, dass die beiden Phytoxanthine substituiert sind und zwar in der Stellung, dass die Bildungsmöglichkeit der α, α - Dimethylglutarsäure ausgeschlossen ist. Wenn man noch den sekundären Charakter der Alkoholgruppen berücksichtigt, so ersieht man, dass nur die CH_2 - Gruppe 3 u. 3^1 in Ringkohlenstoffatomen des Carotins (s. S. 274 u. 275) durch die —CHOH - Gruppe ersetzt werden könnte.

Das Auftreten der α, α - Dimethylbernsteinsäure beim $KMnO_4$-Abbau ist mit der Stellung 2 u. 2^1 der-CHOH-Gruppe, ebenso das Fehlen der Dimethylglutarsäure mit der Stellung 4 u. 4^1 unvereinbar. Wahrsheinlich verläuft die Oxydation der beiden Phytoxanthine über Dimethyloxyglutarsäure direkt zu α, α - Dimethylbernsteinsäure.

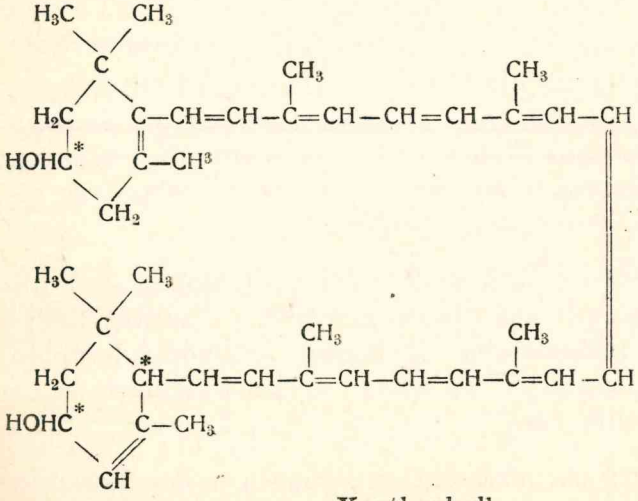
Der sekundäre Charakter der - CHOH - Gruppen, sowie die beim Permanganat - und Chromasäureabbau erhaltene Essigsäure Menge schliesst eine Stellung der Hydroxylgruppen in der Verbindungskette zwischen Kohlenstoffringen des α bzw. β - Carotins aus.

Die Stellung der alkoholischen Gruppen in der Seitenkette müsste auch grössere Verschiebungen der Absorptionsbanden zwischen β - Carotin und Zeaxanthin, bzw. zwischen α - Carotin und Blattxanthophyll zur Folge haben, als es der Fall ist.

Somit ergeben sich auf Grund der ausgeführten Untersuchungen für Zeaxanthin und Xanthophyll folgende Strukturbilder[1]):

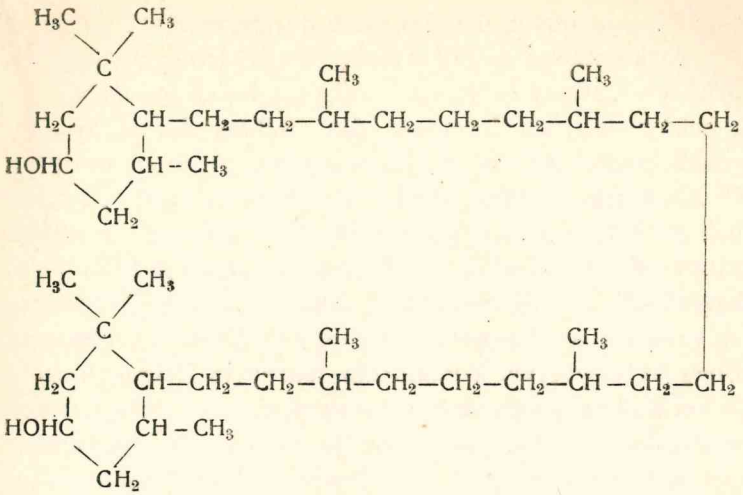


Zeaxanthin

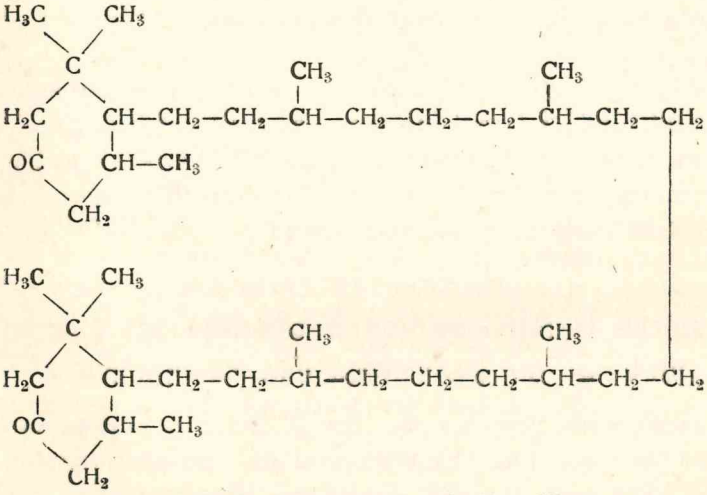


Xanthophyll

[1]) P. Karrer, A. Zubrys und R. Morf, Helv. *16*, 977 (1933).



Perhydro - zeaxanthin und Perhydro - xanthophyll



Perhydro - xanthophyll - diketon.

Die Aneinanderreihung von Isoprenresten im Xanthophyll und Zeaxanthin folgt aus der Zahl der Methylgruppen, die bei der Oxydation mit Permanganat in Essigsäure übergehen.

Die Unterbrechung der normalen Aneinanderkettung in der Mitte des Moleküls des Xanthophylls und Zeaxanthins

wird gegenwärtig durch die Synthese des Squalens[1]) — eines natürlich vorkommenden Triterpens, Perhydro - norbixins[2]) und Perhydro - crocetins[3]), sehr wahrscheinlich gemacht.

Es schien uns von Interesse, die Stellung der Hydroxyle in Zeaxanthin und Xanthophyllmolekeln durch einen weiteren Versuch klarzulegen. Wir haben Zeaxanthin und Xanthophyll mit p - Nitro - benzoylchlorid in Pyridinlösung verestert. Zeaxanthin - di - p - nitrobenzoat besass den Smp. 232° unkorr., Xanthophyll - di - p - nitrobenzoat schmolz bei 206° unkorr., und beide waren analysenrein. Die beiden Ester wurden dem Ozonabbau unterworfen. Zeaxanthin wurde in Tetrachlorkohlenstoff bei Zimmertemperatur ozonisiert, und das Ozonid durch mit Essigsäure angesäuertes Wasser zersetzt. Xanthophyllester wurde in Chlorform bei ca. — 10° ozonisiert und das erhaltene Ozonid wurde zwecks Zersetzung zuerst katalytisch hydriert und dann mit Wasser gekocht. *In beiden Fällen wurde die Abspaltung der p - Nitro - benzoesäure festgestellt,* die durch ihren Schmelzpunkt sowie den N—Gehalt indentifiziebar war.

Die öligen Ozonabbauprodukte wurden durch Behandlung mit Natriumbicarbonat in saure und neutrale Bestandteile getrennt, aber ihrer Unkristallisierbarkeit wegen konnten sie nicht charakterisiert werden. Bei Xanthophyll ergaben sie auch kein kristallisierbares Semicarbazon.

IV. Künstliche Herstellung von Substanzen mit Vitamin - A - Wirkung aus Zeaxanthin und Xanthophyll.

Die bisher als Provitamine des A - Faktors erkannten Sustanzen enthalten alle mindestens einen unsubstituierten Kohlenstoffring von der Art desjenigen des β - *Jonons,* der auch im *Vitamin - A des* Lebertrans enthalten ist.

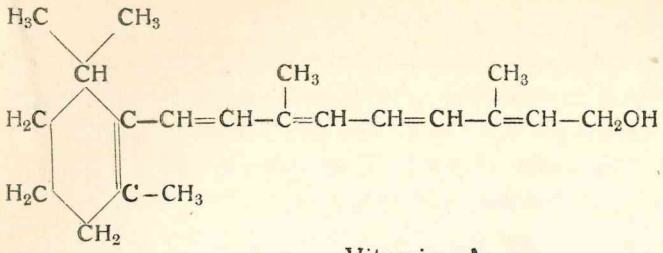
Aus dem bisherigen Versuchsmaterial scheint hervorzugehen, dass jener Kohlenstoffring einen unentbehrlichen Bestand-

---

[1]) P. Karrer und A. Helfenstein, Helv. *14,* 78 (1931).

[2]) P. Karrer, F. Benz, R. Morf, H. Raudnitz, M. Stoll und T. Takahashi, Helv. *15,* 1399 (1932).

[3]) P. Karrer, F. Benz und M. Stoll, Helv. *16,* 297 (1933).



Vitamin - A

teil[1]) der A-Wachstumsfaktoren bildet. Dies trifft für die Provitamine: α-, β-, γ- *Carotin*[2]), *Carotin - dijodid*[3]), *Dihydro - carotin*[4]), *Oxycarotin*[5]), *Carotinoxyd*[6]) *und Caricaxanthin*[7]) zu.

In den als A-Faktor unwirksamen übrigen Carotinoiden kommt dagegen das genannte Ringsystem in unsubstituiertem Zustand nicht vor. *Xanthophyll* und *Zeaxanthin* haben sich als unwirksame Wachstumsfaktoren[8]) erwiesen. Nach der Konstitutionsaufklärung des Zeaxanthins und Xanthophylls wäre der Grund dieser Unwirksamkeit in der Substitution der beiden Kohlenstoffringe des β-, bzw. α - Carotins zu suchen. Bekanntlich ist Zeaxanthin ein Di - hydroxyderivat des β - Carotins, und im Xanthophyll, das vom α - Carotin sich ableitende Glykol vorliegt.

---

[1]) P. Karrer, Helfenstein, Wehrli, Wettstein, Helv. *13*, 1083 (1930). — P. Karrer, R. Morf, Walker, Helv. *16*, 975 (1933).

[2]) Beth v. Euler, Hans v. Euler, P. Karrer, Helv. *12*, 278 (1929.) — H. v. Euler, P. Karrer, M. Rydbom, Ber. *62*, 2445 (1929). — P. Karrer, H. v. Euler, Hellström, Arkiv Kemi *10*, No. 15 (1931). — P. Karrer, Helfenstein, Wehrli, Pieper, Morf, Helv. *14*, 614 (1931). — R. Kuhn, H. Brockmann, Ber. *64*, 1859 (1931); Naturwissenschaften *21*, 44 (1933).

[3]) H. v. Euler, P. Karrer, M. Rydbom, Ber. *62*, 2445 (1929).

[4]) H. v. Euler, P. Karrer, Hellström, Rydbom, Helv. *14*, 839 (1931). — P. Karrer, R. Morf, Helv. *14*, 833 (1931).

[5]) R. Kuhn, H. Brockmann, Ber. *65*, 894 (1932).

[6]) H. v. Euler, P. Karrer, O. Walker, Helv. *15*, 1507 (1932).

[7]) P. Karrer und W. Schlientz, Helv. *17*, 55 (1934).

[8]) R. Kuhn, H. Brockmann, A. Schennert und M. Schieblich, Z. physiol. Ch. *221*, 129—36 (1933). — H. Brockmann und M. L. Tecklenburg, Z. physiol. Ch. *221*, 117—28 (1931). — Willimot und Moore, Biochem. J. *21*, 86 (1927). — P. Karrer, H. v. Euler und M. Rydbom, Helv. *13*, 1059 (1930). — B. und H. v. Euler und P. Karrer, Helv. *12*, 278 (1929). — H. v. Euler, P. Karrer und M. Rydbom, Helv. *14*, 1428 (1931).

Diesem Gedanken folgend, haben wir versucht in den beiden Phytoxanthinen die OH—Gruppen durch Halogen bzw. Wasserstoff zu ersetzten und die Pigmente in Kohlenwasserstoffe zu verwandeln, um so von als Wachstumsfaktoren untauglichen Zeaxanthin und Xanthophyll, zu Substazen mit Vitamin - A - Wirkung zu gelangen.

Der Verwirklichung dieses Zieles stehen erhebliche experimentelle Schwierigkeiten im Wege, da der Ersatz alkoholischer Hydroxylgruppen durch Halogen und Wasserstoff meistens mittels Reagenzien erfolgt, welche auf die säure - und temperaturempfindlichen Carotinoide destruktiv wirken.

Wir liessen auf das in wasserfreiem Benzol gelöste Zeaxanthin bzw. Xanthophyll die berechnete Menge Phosphortribromid einwirken. Dabei findet teiweiser Ersatz der Hydroxyle durch Brom statt; gleichzeitig scheint eine teilweise Abspaltung von Bromwasserstoff vor sich zu gehen. Die bei dem Umsatz gebildete phosphorige Säure wurde von der Benzollösung getrennt. Die dunkelrote Benzollösung wurde eingedampft, der harzige Rückstand mit Petroläther extrahiert und die petroätherische Lösung mit 90-proz. Methanol durchgeschüttelt. Dabei bleibt fast der gesamte Farbstoff in der Petrolätherschicht, woraus hervorgeht, dass unverändertes Zeaxanthin bzw. Xanthophyll, das beim Entmischungsversuch im Methanol bleiben würde, nicht mehr vorhanden ist.

Die amorphen Präparate enthalten 2—5% Brom; ihr Absorptionsspektrum im Sichtbaren zeigt zwei Bänder, die gegenüber denjenigen der Ausgangsmaterialien wenig verschoben sind.

Es ist uns nicht gelungen, durch fraktionierte Kristallisation und durch chromatographische Analyse mittels lufttrockenen Calciumhydroxyds, aus dem in der Petrolätherschicht verbliebenen Farbstoffgemisch einheitliche Substanzen zu isolieren.

Immerhin zeigen diese durch Umsatz von Zeaxanthin und Xanthophyll erhältenen Mischungen in Dosen von ca. 20 γ[1]) eine gute Zuwachswirkung.

---

[1]) 0,001 mg wird als γ bezeichnet.

Damit *wurden* also *Substanzen mit Vitamin-A-Wirkung aus einem in dieser Hinsicht physiologisch inaktiven Material zum erstenmal künstlich hergestellt.*

Die Wachstumsversuche wurden im Stockholmer Institut von *Prof. Dr. H. von Euler* und seinen Mitarbeitern nach der üblichen curativen Methode angestellt. Wir geben die bei den biologischen Versuchen erhaltenen Resultate wieder[1]).

Zusammensetzung der Grundkost wie folgt:

Physiol. Caseinogen Glaxo AB	200 g
Reisstärke	500 g
Gehärtetes Arachidöl	125 g
Hefe (75% Wasser) alkoholextrahiert	400 g
Salzmischung	50 g

Vitamin C wurde durch 40 cm^3 neutralisierten Zitronensaft gegeben, Vitamin D wurde als Vigantol zugeführt. Die Vitamine der B—Gruppe sind in der Hefe enthalten. Da die Hefe mit Alkohol ausgekocht wird, wurde noch besonders 30 g frische Hefe hinzugesetzt.

Zeaxanthin—Derivat:

Tagesdose 40 γ. Versuchsdauer 42 Tage.

Mittlere Gewichtszunahme (Mittelwert aus 3 Ratten) 1,4 g per Tag.

Tagesdose 20 γ. Versuchsdauer 37 Tage.

Mittlere Gewichtszunahme (Mittelwert aus 4 Ratten) 0,3 g per Tag.

Xanthophyll - Derivat:

Tagesdose 10 γ. Versuchsdauer 40 Tage.

Mittlere Gewichtszunahme (Mittelwert aus 4 Ratten) 0,8 g per Tag.

3 Ratten von den 4 angewandten zeigten eine tägliche Gewichtszunahme von 0,9 g, während das vierte Versuchstier nach etwa 14 Tagen im Wachstum zurückblieb. Auffallend war, dass bei diesem Versuch mit Xanthophyll - Derivat nach dem starken Zuwachs in dieser Versuchszeit bei allen Tieren eine rasche Gewichtsabnahme eintrat, welche den Eindruck erweckt, dass sich eine sekundäre Giftwirkung geltend macht.

---

[1]) H. v. Euler, P. Karrer und A. Zubrys, Helv. *14*, 24 (1934).

Experimenteller Teil.

I. Isolierung des Xanthophylls aus Gras und Luzerne.

1. Vorbereitung der Pflanzen. Das Züricher Chemische Institut stellte 1000 kg Gras und 500 kg Luzerne zur Verfügung. Diese wurden Mitte Mai und Ende Juni 1932 gemäht, 2—3 Tage an der Luft vorgetrocknet, dann in Trockenschränken 24 Stunden bei 60—70° weiter getrocknet und in einer Kugelmühle gemahlen, wobei ca. 100 kg Grasmehl und ca. 50 kg Luzernemehl gewonnen wurden.

2. Extraktion. Trockenes frisches Mehl wurde in Portionen von ca. 12 kg in 25—30 Liter fassende, aus verzinktem Eisenblech bestehende Extraktionsgefässe eingefüllt, mit ca. 20 Liter peroxydfreiem Aether überschichtet, gut durchgemischt und über Nacht stehen gelassen. Dann wurden die Extraktionsgefässe an 10 - Liter - Rundkolben angeschlossen, mit Rückflusskühlern versehen, und das Mehl kontinuierlich extrahiert, bis der Aether nur schwach grün gefärbt abfloss.

Eine 2 - tägige Extraktion genügte vollständig, bei längerer Extraktion vermehrte sich die Ausbeute an Xanthophyll nicht mehr.

3. Verseifung. Der dunkelgrün gefärbte ätherische Auszug (aus 12 kg Pflanzenmehl) wurde auf ein möglichst kleines Volumen (1—$1^1/_2$ Liter) eingeengt, in einen 5-Liter--Rundkolben umgefüllt und mit 400—450 ccm 25-proz. methylalkoholischer Kalilauge bei ca. 40° 4—6 Stunden unter Rückfluss gekocht. Dann wurden ca. 4 l Aether hinzugefügt, wieder 1 Stunde gekocht und 1—2 Stunden stehen gelassen, wobei der grüne voluminöse Niederschlag sich absetzt. Die Lösung wurde durch 3 Faltenfilter (25—35 cm Durchm.) filtriert, wobei darauf zu achten ist, dass möglichst wenig Niederschlag auf die Filter gelangt. Um das Filtrieren zu beschleunigen, wird die Flüssigkeit mit einem Holzspan gerührt.

Der im Kolben zurückgebliebene Niederschlag wird wieder mit 100—150 ccm methylalkoholischer Kalilauge aufgekocht, mit ca. 4 Liter Aether versetzt und wieder (durch neue Filter) abfiltriert. Zum Schluss werden die grünen Niederschläge von den Filtern mit einem Löffel in den Kolben gebracht, mit 200—300 ccm Methylalkohol aufgekocht, 3—4 Liter Aether zugefügt und wieder abfiltriert. Der Rückstand auf den Filtern wird mit Aether nachgewaschen.

Die tiefgrünen Filtrate werden einige Stunden stehen gelassen, wobei ein Teil der grünen Suspensionen sich abzetzt.

4. Vollständige Verseifung Chlorophylls und Schichtentrennung. Die gesamten Filtrate werden in einen grossen Scheidetrichter von ca. 14 Liter übergeführt, mit 2—3 Liter Wasser versetzt und zur vollständigen Verseifung des Chlorophylls über Nacht stehen gelassen.

Es trennen sich zwei Schichten, die obere ätherische ist rot gefärbt und die untere alkoholisch - wässerige dunkelgrün. Infolge dichter grüner Suspensionen und Emulsionen sind die Schichten sehr oft schwer zu unterscheiden. Die untere Schicht wird abgelassen, wobei auf den Ablasshahn zu achten ist: alkoholisch - wässerige Schicht läuft als schmaler Strahl, während die ätherische als breiter Strahl durch den Hahn abfliesst.

Die im Scheidetrichter zurückgebliebene ätherische Schicht wird mit ca. 50 ccm methylalkoholischer Kalilauge 5—10 Minuten geschüttelt, dann mit 2—3 Liter Wasser versetzt, wieder geschüttelt und zur Schichtentrenung ca. 10—15 Minuten stehen gelassen, worauf der wässerige Anteil wieder abgelassen wird.

Die abgelassenen wässerigen Lössungen (ca. 6—8 Liter) werden zweimal mit je 5 Liter Aether extrahiert.

Die gesamten ätherischen Extrakte werden jetzt zur Entfernug der letzten Spuren Chlorophyll mit ca. 50—100 ccm methylalkoholischer Kalilauge versetzt und geschüttelt; durch Zusatz von ca. 1 Liter Wasser wird Schichtentrennung hervorgerufen und die wässerige Schicht getrennt. Diese Behandlungsweise wird noch 2—4 mal wiederholt, bis das ablaufende stark alkalische Wasser nur schwach grün und die ätherische Lösung rotgelb gefärbt ist.

Die ätherische Lösung wird jetzt, um das Alkali zu entfernen 4—5 mal mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser auf Lackmuspapier neutral reagiert.

Hier treten grosse Mengen gelblicher Emulsionen (besonders bei Gras und Luzerne) auf, die eine vollständige Schichtentrennung sehr stören. Am besten sind diese Emulsionen abzulassen und entweder allein oder noch besser zusammen mit den nächsten Portionen zu verarbeiten. Durch Zusatz von Methylalkohol lässt sich die Menge der Emulsionen verringern.

5. Gewinnung des Trockenrückstandes. Die ätherische Lösung wird 12 Stunden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert, und der Aether abdestilliert. Es bleibt ein rotbraun gefärbtes, beim Abkühlen erstarrendes Oel zurück. Der Rückstand beträgt ca. 180—200 g pro 20—25 kg Pflanzenmehl.

6. Auskochen mit Petroläther (Entfernung der Sterine und des Carotins). 180—200 g rotbraun gefärbtes Oel werden noch warm (oder durch Erwärmen verflüssigt) unter Schütteln in 2 Liter Petroläther von Sdp. 30—55° eingegossen, 2—3 Stunden am Rückflusskühler gekocht und über Nacht stehen gelassen, damit der Niederschlag sich möglichst gut absetzt. Jetzt wird abfiltriert und der Niederschlag wieder 3 mal mit je 2—3 Liter Petroläther ausgekocht.

Auch dabei ist nach Möglichkeit zu vermeiden, dass der Niederschlag auf den Filter gelangt, sonst ist er mit einem Löffel in den Kolben zurückzubringen, und die Filter später für sich zu behandeln.

Anmerkung. Es kommt oft vor, dass der Filter durch schleimartige Substanzen verstopft wird. Durch Filterwechsel ist hier nicht zu helfen; in solchen Fällen fügt man ca. 20—30 ccm Methylalkohol zur petrolätherischen Lösung hinzu. Die schwere Filtrierbarkeit des Petroläthers (besonders bei Gras) liegt nicht etwa an der Feuchtigkeit des Oeles oder des Petroläthers, sondern an der Verarbeitung bei der Schichtentrennung.

Nach dem Auskochen mit Petroläther bleibt ein gelbroter hochklebriger Rückstand von ca. 10—15 g übrig. Dieser Rückstand enthält noch grosse Mengen in Petroläther sehr

schwer löslicher, farbloser Substanzen und es ist darum unvorteilhaft, das Auskochen mit Petroläther weiter zu wiederholen weil dabei etwas Xanthophyll in die Lösung geht.

Die ersten petrolätherischen Lösungen sind dunkelrotbraun, die letzten schwach gelb gefärbt. Bei längerem Stehen scheidet sich aus Petroläther ein gelber Niederschlag aus.

7. Weitere Trennung des Xanthophylls von Begleitstoffen. Der gewonnene Rückstand wird in 500 ccm Methylalkohol und 500 ccm Aether am Rückflusskühler gelöst und heiss abfiltriert. Beim Abkühlen scheiden sich sofort gelblich gefärbte Begleitstoffe aus. Nach 2—3- stündigem Stehen wird die Lösung abfiltriert, und das Filtrat im Kühlraum 2—3 Stunden stehen gelassen. Dabei scheidet sich wieder ein farbloser Niederschlag aus, von dem es abfiltriert wird. Das Filtrat wird zur Trockene im Vakuum eingedampft, der Rückstand 2—3 mal mit je 200—300 ccm Petroläther und ca. 10 ccm Methylalkohol ausgekocht und abfiltriert. Jetzt wird der Rückstand samt Filter im Vakuum bei 60° getrocknet, darauf in 150 ccm Aether und 150 ccm Methanol gelöst, abfiltriert und bei Zimmertemperatur 12 Stunden stehen gelassen. Es fallen metallisch glänzende, violett gefärbte (mit rötlichbraunem Stich) Xanthophyllkristalle aus. Die Kristalle werden abgenutscht, mit Methylalkohol nachgewaschen ,bei 40—50° ca. 30 Minuten getrocknet und im Hochvakuum eingeschmolzen. Man gewinnt dabei aus 25 kg Trockenmehl ca. 0,7 g kristallisiertes Xanthophyll vom Smp. 185—8° (unkorr.).

Die Mutterlaugen werden auf ca. 60 ccm im Vakuum eingedampft, mit 30 ccm Aether versetzt, abfiltriert, und die Begleitstoffe stufenweise getrennt. Man erhält hierbei ca. 0,1 gr Xanthophyll vom Smp. 184°.

Anmerkung. Es wurde auch versucht, den nach dem Auskochen mit Petroläther verbliebenen Rückstand in Methylalkohol aufzunehmen und die Begleitstoffe durch Ausfrieren auszuscheiden. Diese Methode hat sich als unpraktisch erwiesen, weil in methylalkoholischer Lösung schon bei Zimmertemperatur sich ein gelatineartiger Niederschlag bildet, welcher Filtrieren und Absaugen hindert.

8. Verarbeitung der petrolätherischen Lösungen. Die oben beim Auskochen erhaltenen petrolätherischen Lösungen

werden 2 Tage im Kühlschrank stehen gelassen; dabei scheidet sich ein gelber Niederschlag aus, der abfiltriert wird. Der Niederschlag und das Filtrat werden getrennt behandelt.

a) Der Niederschlag wird in 2 Liter Aether und $^1/_2$ Liter Methanol gelöst, die Lösung filtriert und im Kühlschrank 12 Stunden stehen gelassen, wobei blass gelbe Begleitstoffe ausfallen. Diese werden abfiltriert, und das Filtrat eingedampft. Das zurückbleibende braune Oel wird 3 mal mit je 200 ccm Petroläther ausgekocht, der Rückstand im Vakuum getrocknet und in 200 ccm Methylalkohol-Aether-Mischung gelöst, Die Begleitstoffe werden durch fraktioniertes Ausfieren entfernt, wobei ca 0,1 g Xanthophyll vom Smp. 184° gewonnen wird.

b) Das petrolätherische Filtrat (ca. 6—7 Liter) wird mit dem gleichen Volumen 90-proz. Methylalkohol ausgeschüttelt. Die rote untere alkoholische Schicht wird getrennt und im Vakuum eingedampft. Das zurückgebliebene braune Oel wird ähnlich wie oben (a) behandelt. Man isoliert ca. 0,1 g Xanthophyll vom Smp. 183°.

9. Reinigung des Xanthophylls. Das aus Gras und Luzerne gewonnene Xanthophyll wurde in ähnlicher Weise, wie das Xanthophyll aus Brennesseln (s. S. 290) umkristallisiert.

Die reinen Präparate vom Smp. 185—6° wurden noch einmal aus Aether-Methylalkohol umkristallisiert, aber der Smp. ist konstant geblieben.

10. Ausbeute. Aus 25 kg Trockenmehl von Gras oder Luzerne bekommt man ca. 0,8—1 g kristallisiertes Xanthophyll vom Smp. 185—6° (unkorr.).

Anmerkung. Solange die Methode der Xanthophylltrennung von Begleitstoffen nicht ausgearbeitet war, gelang es mir nicht Xanthophyll zu gewinnen. Die isolierten Produkte waren sehr unrein, vom Smp. 170—180°, während Xanthophyll begleitende Sterine schon bei ca. 170° schmelzen. Aus diesen unreinen Produkten konnte ich nur sehr geringe Mengen Xanthophyll isolieren.

II. Isolierung des Xanthophylls aus Brennesseln.

50 kg Brennesselmehl wurden von der Fa. „Siegfried" erhalten.

Die Verarbeitung des Brennesselmehls bis zum Auskochen mit Petroläther (einschl.) wird in ähnlicher Weise, wie die von Gras und Luzerne ansgeführt.

Der nach dem Auskochen mit Petroläther zurückgebliebene Rückstand (aus 50 kg Brennesseln) wird mit 600 ccm Aether und 500 ccm Methylalkohol unter Rückfluss aufgekocht und heiss abfiltriert (Filtrat 1).

Der ungelöste Teil wird in einer anderen Portion durch 600 ccm Aether und 300 ccm Methanol gelöst und abfiltriert (Filtrat 2).

Aus diesen Lösungen wird Xanthophyll fraktioniert auskristallisiert, die Kristalle abgenutscht und mit Methylalkohol nachgewaschen. Nach 12 Stunden Stehen bei Zimmertemperatur fiel aus:

1,9 g Xanthophyll von Smp. 181—2° aus Filtrat (1)
1,3 g „ „ 185—6° „ „ (2)

Die Kristalle wurden abgegenutscht, und die Mutterlaugen (1) und (2) 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen Es fiel aus:

1,2 g Xanthophyll von Smp. 182—3° aus Mutterlaugen (1)
0,5 g „ „ 185—6° „ „ (2)

Nach weiterem 12 stündigen Stehen bei Zimmertemperatur fiel aus beiden Mutterlaugen 1,3 g Xanthophyll von demselben Smp. 185—186° aus.

Die vereinigten Mutterlaugen werden im Kühlraum 4 Stunden stehen gelassen, wobei farblose Begleitstoffe ausfallen. Die Begleitstoffe werden abfiltriert, und die Lösungen wieder im Kühlraum stehen gelassen. Es fallen weder Begleitstoffe noch Xanthophyll aus.

Jetzt werden die gesamten ca. 2 Liter fassende aether-alkoholische Lösungen im Vakuum zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit je 150 ccm Methylalkohol 2 mal ausgekocht und heiss filtriert. Xanthophyll bleibt ungelöst, während die

Begleitstoffe in Lösung gehen und als gallertartige Massen aus dem Filtrat ausfallen. Das unreine zurückgebliebene Xanthophyll wird in 700 ccm Methylalkohol - Aether aufgelöst und filtriert. Nach 12 Stunden Stehen bei Zimmertemperatur fielen 0,5 g Xanthophyll vom Smp. 186° aus. Nach weiteren 12 Stunden im Kühlraum fallen noch 0,5 g Xanthophyll vom Smp. 182—183° aus.

Die Mutterlauge wird im Vakuum auf 150 ccm eingeengt und 12 Std. stehen gelassen, es fallen schöne gelbrote Kristalle mit violettem Stich aus. Man erhält 0,6 g Xanthophyll vom Smp. 181—2°.

Im ganzen wurden gewonnen:

3,6 g	Xanthophyll	vom	Smp.	185—6°
3,6 g	„	„	„	181—3°
0,6 g	„	„	„	181—2°

Umkristallisieren des Xanthophylls aus Brennesseln. 3,6 g unreines Xanthophyll aus Brennesseln vom Smp. 181—3° wurden zweimal mit je 150 ccm Petroläther unter Zusatz von 20 ccm Methylalkohol ausgekocht, abfiltriert und in 200 ccm Methylalkohol und 400 ccm Aether gelöst. Nach 12 Stunden Stehen bei Zimmertemperatur fiel 1 g Xanthophyll vom Smp. 185—6° aus. Nach weiteren 12 Stunden im Kühlraum, fielen 1,2 g Xanthophyll vom Smp. 185—6° aus. Durch Einengen der Mutterlaugen wurden noch 0,6 g Xanthophyll vom Smp. 181—2° gewonnen (unrein).

Ausbeute. Aus 50 kg Brennesselmehl gewinnt man 7 g reines kristallisiertes Xanthophyll.

Anmerkung. Bei der Gewinnung des Xanthophylls aus Brennesseln empfiehlt es sich den nach dem Auskochen mit Petroläther zurückbleibenden Rückstand zuerst mit Methylalkohol auszukochen, heiss abzufiltrieren und dann das Xanthophyll aus Aether-Alkohol auszukristallisieren.

III. Trocknen des Xanthophylls und Analysen.

Das Xanthophyll vom Smp. 185—6° wurde im Hochvakuum ca. 4 Stunden bei 85—90° (Badtemperatur) getrocknet und analysiert.

Grosse Xanthophyll-Kristalle verlieren ihren Kristallalkohol ziemlich schwer. Es gelang mir nicht immer, den Kristallalkohol bei 60° (Badtemperatur) im Vakuum wegzutreiben. Die Analysen zeigten zu niedrigen Kohlenstoff — und zu hohen Wasserstoffgehalt, obwohl das Xanthophyll vom Smp. 185-6° dreimal umkristallisiert wurde. Das umkristallisierte Xanthophyll zeigte gleichfalls denselben Schmelzpunkt von 185 - 6°.

Das Präparat aus Brennesseln (3) zeigte sogar nach 4-stündigem Trocknen im Hochvakuum bei 85°-90° das Vorhandensein von Methoxylspuren.

Xanthophyll	Smp.	Einwage in mg	CO_2 in mg	H_2O in mg	$C_{40}H_{56}O_2$ Ber. C 84,44% H 9,93%
Nach 2 St. Trocknen im Vakuum bei 11 mm u. 60°	185—6°	4,730	14,070	4,250	Gef. C 81,13% H 10,06%
3 mal umkrist. und 2 St. getrocknet im Hochvakuum bei 60°	185 - 6°	4,465	13,420	3,980	Gef. C 82,15% H 9,98%

Tabelle 5.

Analysen des Xanthophylls.

Nr.	Xanthophyll aus	Smp.	Einwage in mg	CO_2 in mg	H_2O in mg	$C_{40}H_{56}O_2$ Ber. C 84,44% H 9,93%
1	Gras	185—6°	4,388	13,600	3,890	Gef. C 84,53% H 9,92%
2	Luzerne	185—6°	4,505	13,930	3,935	„ „ 84,43% „ 9,91%
4	Brennesseln	185—6°	4,300	13,260	3,810	„ „ 84,10% „ 9,92%

Anmerkung. Die Reihennummern (1, 2, 4) entsprechen den Nummern der anderen Tabellen.

IV. Spezifische Drehung des Xanthophylls.

Die Drehwerte des Xanthophylls wurden in Chloroform im Polarisationsapparat von Schmidt und Haensch bei 643-644 m μ gemessen. Zur Polarisation wurde getrocknetes Xanthophyll verwendet, nur das Xanthophyll aus Brennesseln (5) wurde getrocknet und ungetrocknet (mit Kristallalkohol) untersucht.

Beim ungetrockneten Präparat wurde der Methylalkoholgehalt durch Methoxylbestimmung ermittelt und dabei 7,08% Methoxyl gefunden. Zur Polarisation wurden 6,635 mg kristallisiertes Xanthophyll genommen, was 6,1653 reinem Xanthophyll entspricht.

Beide spez. Drehverte waren ziemlich gleich: bei ungetrocknetem +148,1° und bei getrocknetem +140,8°.

Aus diesem Grunde lässt sich schliessen, dass bei 4-stündigem Trocknen im Hochvakuum bei 85-90° in dem Xanthophyll-Molekül keine Veränderung stattfindet.

Tabelle 6.

Spezifische Drehung des Xanthophylls.

Nr.	Xanthophyll aus	Gewicht in mg	$CHCl_3$ in g	$CHCl_3$ in ccm ber.	Abgelesener Drehwert	Berechnung der spez. Drehung	Spez. Drehung $[\alpha]^{19-20°}_{643-644}$
1	Gras getr.	9,27	16,34	10,98	+0,1°	$\frac{0,1 \cdot 10,98}{0,00927}$ =	+118,5°
3	Brenn. getr.	9,404	14,9984	10,08	+0,125°	$\frac{0,125 \cdot 10,08}{0,009404}$ =	+134°
5	Brenn. getr.	8,408	14,70	9,87	+0,12°	$\frac{0,12 \cdot 9,87}{0,008408}$ =	+140,8°
5	Brenn. krist.	6,1653	15,0954	10,145	+0,09°	$\frac{0,09 \cdot 10,145}{0,006153}$ =	+148,1°

V. Hydrierung des Xanthophylls.

1. Xanthophyll. Das Xanthophyll aus Gras (1) und Luzerne (2) vom Smp. 185-6°, aus Brennesseln (3) vom Smp. 186-7° wurde im Hochvakuum bei 80°-90°, aus Brennesseln (4) vom Smp. 185-6° im gewöhnlichen Vakuum bei 100° getrocknet, d. h. ohne Kristallalkohol hydriert.

Das Xanthophyll aus Brennesseln (5) und (6) vom Smp. 185-6° wurde ungetrocknet mit Kristallalkohol hydriert.

2. Lösungsmittel. Die Hydrierung wurde in 125-150 ccm frisch destilliertem Essigester vom Kp. 76°-78° ausgeführt.

Infolge sehr beträchtlichen Lösungsvermögens des Xanthophylls sowie seines Perhydroproduktes eignet sich für die Hydrierung Essigester vortrefflich. Nur das Xanthophyll aus Brennesseln (7) wurde im 50 ccm Eisessig hydriert.

3. Katalysator. Als Katalysator wurden 100 mg Platinoxyd angewandt. Dieses wurde in siedendem Eisessig „Kahlbaum" reduziert, der Eisessig nach dem Abkühlen abgegossen und der Katalysator 3 mal mit Essigester ausgewaschen.

Nur beim Xanthophyll aus Gras wurde ein Hydrierungsversuch mit 50 mg nicht reduziertem Platinoxyd angestellt, aber wegen langsamer Hydrierung wurde auch hier nachher reduziertes Platinoxyd (150 mg) hinzugefügt.

4. Apparatur. Die Hydrierung wurde in einer Hydrierungsente von 200 ccm Inhalt ausgeführt. Ein Blindversuch mit 50 mg reduz. Platinoxyd und 125 ccm Essigester nach 22 St. Schütteln ergab eine Wasserstoffaufnahme von 33 ccm bei 0° und 760 mm. Daraus folgt, dass die Apparatur beim Schütteln in der Kälte und bei denselben Hydrierungsbedingungen einen Verlust von $1^1/_2$ ccm pro Stunde zeigt. Die Korrektur für die innere Röhre des Messzylinders beträgt 12 ccm. für das Volumen von 680 ccm. Doch die ganze Korrektur des abgelesenen Wasserstoffvolumens beträgt 7-12 ccm für die innere Röhre und $1^1/_2$ ccm pro Stunde Hydrierung (bei 0° und 760 mm). Dieser Betrag ist immer abzuziehen (in der Tabelle 7 unter Korrektur angegeben).

5. Verlauf der Hydrierung. Die Hydrierung wurde beim Xanthophyll aus Luzerne und Brennesseln unter Schütteln bei Zimmertemperatur und ohne Unterbrechung durchgeführt.

Tabelle 7.

Zur Hydrierung des Xanthophylls.

Nr.	Xanthophyll			Ablesungen						Differenz reduziert auf 0° und 760 mm	Korrektur	Wasserstofvol. bei 0° u 760 mm		Katalysator in mg	Hydrierungsdauer in Std.
				vor Hydrierung			nach Hydrierung								
	aus	Trockengewicht in g	Gew. mit Kristallalkohol in g	ccm	t	p in mm	ccm	t	p in mm			verbraucht	theoretisch berechnet		
1	Gras	1,5306		935	19°	719	710	17°	722	196					
				960	18	722	935	17	722	18					
				1000	18	721	630	18	720	322					
				970	18	720	810	18	723,7	114					
										680	52+12	616	604	200	$34^1/_2$
2	Luzerne	0,9324	—	1000	19	734	555	19	734	392	10+7	375	368	100	$6^1/_2$
3	Brennesseln	0,9516	—	1000	16	713,2	520	17	715	417	30+7	380	375	100	20
4	„	1,067	—	1000	16	723	450	13	726	476	33+8	435	421	100	22
5	„	1,1485	1,236	1000	13	718,5	400	13	714,6	533	36+9	488	453	100	24
6	„		1,0294	1000	15	714,3	510	15	719	425	38+7	380		100	$25^1/_2$
7	„		0,4434	1000	16	729,5	763	16	728,2	211	38+3	170		50	25

Nur bei der Hydrierung des Xanthophylls aus Gras wurde die Hydrierungsente auf 30-40° erwärmt und die Hydrierung 3 mal unterbrochen. Die Reaktionsgeschwindigkeit war verschieden.

Das Xanthophyll aus Gras hydrierte sich sehr langsam ($34^1/_2$ St.), was vielleicht auf das Vorhandensein von unreduziertem Katalysator und öfteres Unterbrechen der Hydrierung zurückzuführen wäre.

Das Xanthophyll aus Luzerne hydrierte sich schnell ($6^1/_2$ St.). Schon 3 Stunden nach der Aufnahme von 360 ccm bei 19° und 734 mm (317 ccm bei 0° und 760 mm) war die Flüssigkeit farblos, was der Absättigung von 9,5 Doppelbindungen entspricht.

Das Xanthophyll aus Brennesseln hydrierte sich gleichmässig, doch viel langsamer als dasjenige aus Klee. Ein Unterschied zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit im Falle des getrockneten und ungetrockneten Xanthophylls aus Brennesseln war nicht zu beobachten.

Die Hydrierung wurde fortgesetzt, bis mindestens die theoretische Wasserstoffmenge aufgenommen wurde, und während 2-3 Stunden keine Veränderung des Wasserstoffvolumens zu beobachten war. Ausserdem wurde das hydrierte Produkt auf das Vorhandensein von Doppelbindungen mit Tetranitromethan und Kaliumpermanganat geprüft: $^1/_2$ ccm essigesterischer Lösung des Perhydro-xanthophylls mit 3-5 Tropfen Tetranitromethan zeigte keine Gelbfärbung (oder höchstens Spuren); mit Kaliumpermanganat in essigsauerer Lösung wurde es momentan nicht entfärbt.

6. Nachträgliche Hydrierung. Es wurde versucht, das hydrierte Xanthophyll aus Gras nachträglich nochmals zu hydrieren. Es wurden 1,19 g des hydrierten Prod. in 50 ccm Essigester und 1 ccm Methylalkohol mit 50 mg reduziertem Katalysator 22 St. lang bei mässigem Erhitzen (30-40°) geschüttelt, wobei eine Wasserstoffdifferenz von 37 ccm bei 0° und 760 mm fesgestellt wurde. Zieht man den Blindwert von 33 ccm in Betracht, so ergibt sich eine Differenz von 4 ccm, woraus mit Sicherheit zu schliessen ist, dass das Xanthophyll schon vollständig hydriert war.

7. Verarbeitung des Perhydro-xanthophylls. Die farblose Lösung des hydrierten Produktes wurde vom Katalysator ab-

filtriert, und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Es blieb ein sehr viskoses vollständig farbloses nur in einzelnen Fällen spurenweise gelb gefärbtes Oel zurück. Manchmal war das Oel durch Spuren des Katalysators ein wenig schwarz gefärbt. Von diesem wurde es durch Wiederaufnahme in Essigester und Abfiltrieren befreit.

Das Perhydro-xanthophyll wurde im Vakuum bei 90-95° (Wasserbadtemperatur) 4-6 Stunden bis zu Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Ausbeute betrug ca. 96%.

Das in Eisessig hydrierte Xanthophyll wurde in ähnlicher Weise wie Perhydro-zeaxanthin verarbeitet (s. S. 302).

Tabelle 8.

Analysen des Perhydro-xanthophylls.

Perhydro-xanthophyll aus	Einwage in mg	CO_2 in mg	H_2O in mg	$C_{40}H_{78}O_2$ Ber. C 81,27% H 13,31%
1. Gras	4,480	13,360	5,080	Gef. C 81,35% H 12,69%
„ nach der wiederholten Hydrierung.	4,275	12,755	5,025	„ „81,37% „ 13,15%
2. Luzerne	4,343	12,955	5,050	„ „81,35% „ 13,01%
3. Brennessel	4,178	12,515	4,820	„ „81,65% „ 12,91%
4. „	4,167	12,435	4,920	„ „81,39% „ 13,21%
5. „	4,445	13,300	5,090	„ „81,60% „ 12,81%
7. „	4,458	13,300	5,215	„ „81,37% „ 13,10%
				„ „81,56% „ 12,78%

VI. Spezifische Drehung des Perhydro-xanthophylls.

Das Perhydro-xanthophyll wurde in 10 ccm Benzol bei 40° (Badtemperatur) gelöst und nach dem Abkühlen der Lösung in das 9,5 ccm fassende Polarisationsrohr (l = 1 dm) eingegosen. Die Drehverte wurden im Polarisationsapparat von Schmidt und Haensch mit der D-Linie gemessen.

Nach der Polarisation wurde die Dichte der Lösung mittels, Mikropyknometer bestimmt.

Tabelle 9.
Dichte der Perhydro-xanthophyll-Lösungen.

Nr.	Perhydro-xanthophyll		Gewicht des Benzols in g	Gewicht der abgewogenen Lösung in g	Gefunden. Volumen in ccm	Temperatur	Dichte der Lösung
	aus	Gewicht in g					
1	Gras	0,9472	8,7724	0,186710	0,21157	18,5°	$d = \frac{0,186710}{0,21157} = 0,8825$
2	Luzerne	0,9188	8,7426	0,18734	0,21226	18,5°	$d = \frac{0,18734}{0,21226} = 0,8826$
4	Brennesseln	1,0558	8,7860	0,18828	0,21364	20°	$d = \frac{0,18828}{0,21364} = 0,8813$
7	„	0,2836	8,8318	0,174030	0,19777	18°	$d = \frac{0,174030}{0,19777} = 0,880$

Aus diesen Bestimmungen geht hervor, dass die Dichte einer Perhydro-xanthophyll-Lösung von 0,9 bis 1 g in 10 ccm Benzol bei Zimmertemperatur 0,822 beträgt.

Tabelle 10.

Spez. Drehungen des Perhydro-xanthophylls.

Nr.	Perhydro-xanthophyll aus	Perhydro-xanthophyll Gewicht in g	Gewicht des Benzols in g	Gewicht der Lösung in g	Dichte d. Lösung bei 18-20°	abgelesener Drehwert	Temperatur	Berechnung der spezifischen Drehung	Spez. Drehung $[\alpha]_D$
1	Gras	0,9472	8,7724	9,7196	0,882	—1,23°	18°	$\frac{-1,23 \cdot 9,7196}{1 \cdot 0,9472 \cdot 0,882} =$	—14,31°
	„ wiederholt	1,19	8,7786	9,9686		—1,46°	18°	$\frac{-1,46 \cdot 9,9686}{1 \cdot 1,19 \cdot 0,882} =$	—13,86°
2	Luzerne	0,9188	8,7426	9,6614		—1,52°	19°	$\frac{-1,52 \cdot 9,6614}{1 \cdot 0,9188 \cdot 0,882} =$	—18,13°
3	Brennesseln	0,93	8,7238	9,6538		—1°	20°	$\frac{-1 \cdot 9,6538}{1 \cdot 0,93 \cdot 0,882} =$	—11,77°
4	„	1,0558	8,7860	9,8418		—1,12°	19°	$\frac{-1,12 \cdot 9,8418}{1 \cdot 1,0558 \cdot 0,882} =$	—11,85°
5	„	0,6444	8,7346	9,3790		—1°	20°	$\frac{-1 \cdot 9,3790}{1 \cdot 0,6444 \cdot 0,882} =$	—16,5°
6	„	0,8946	8,7608	9,6554		—1,47°	20°	$\frac{-1,47 \cdot 9,6554}{1 \cdot 0,8946 \cdot 0,882} =$	—17,99°
7	„	0,2836	8,8318	9,1154		—0,36	18°	$\frac{-0,36 \cdot 9,1154}{1 \cdot 0,2836 \cdot 0,880} =$	—13,15°

Stellen wir die spezifischen Drehungen von Xanthophyll, Perhydro-xanthophyll und Hydrierungsdauer zusammen, so bekommen wir folgende Tabelle:

Tabelle 11.

Spez. Drehungen des Xanthophylls, Perhydro- xanthophylls und die Hydrierungsdauer.

Nr.	Xanthophyll aus	Spez. Drehung des Xanthophylls in Cloroform $[\alpha]_{644}^{19-20^0}$	Spez. Drehung des Perhydroxanthophyl. in Benzol $[\alpha]^{18-20^0}{}_D$	Hydrierungsdauer in Std	Bemerkungen
1	Gras	+118,5°	—14,3° —13,9°	34½	hydriert getrocknet ohne Kristallalkohol
2	Luzerne	—	—18,1°	6½	„ „
3	Brennesseln	+134°	—11,8°	20	„ „
4	„		—11,8°	22	„ „
5	„	+140,8° +148,1°	—16,5°	24	hydriert ungetrocknet mit Kristallalkohol
6	„		—18°	25½	„ „
7	„		—13°1	25	mit kristallalkohol im Eisessig

VII. Herstellung des Zeaxanthins aus Physalien.

a) 4 g rohes Physalien wurden in 350 ccm siedendem Ligroin am Rückflusskühler gelöst. Die tiefrote Physalienlösung wurde mit 50 ccm einer 6-proz. alkoholischen Natriumäthylatlösung versetzt und eine Stunde lang unter Rückfluss auf 40° erwärmt. Schon ca. 10 Minuten nach Beginn des Erwärmens war eine Verseifung des Physaliens durch Bildung eines braunen voluminösen Niederschlages zu erkennen. Zur vollständigen Verseifung des Physaliens wurden darauf weitere 50 ccm Natriumäthylatlösung zugesetz, und die Mischung eine zweite Stunde auf gleicher Temperatur gehalten, wobei eine Zunahme des in der ersten Stunde entstandenen Niederschlages nicht wahrgenommen werden konnte. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum bis auf 50 ccm eingedampft und der Niederschlag abgenutscht. Bei einer Entmischungsprobe der Petroläther-Alkohol-Lösung mit Wasser sammelte sich der Farbstoff in der Alkoholschicht an. Da Physalien von Petrol-

äther zurückgehalten wird, so durfte man in diesem Falle schliessen, dass das Physalien vollständig verseift war.

Um die bei der Verseifung des Physaliens entstandenen Fettsäuren, nämlich Palmitin — und Oelsäure, zu entfernen, wurde der abgenutschte Niederschlag zweimal unter Zusatz von 100 bis 150 ccm Methylalkohol ausgekocht und abgenutscht.

Die Methylalkohol - und Ligroinlösungen waren schwach gelbrot gefärbt, woraus zu schliessen war, das sich in ihnen nur wenig Zeaxanthin gelöst hatte. Beim Erkalten schieden sich aus dem Methylalkohol und Ligroin die Fettsäuren aus.

Der mit Methylalkohol und Ligroin ausgekochte Niederschlag wurde portionsweise in einer siedenden Mischung von 400 ccm absol. Aether und 200 ccm absol. Methylalkohol am Rückflusskühler gelöst, heiss abfiltriert und über Nacht im Kühlraum bei — 10° stehen gelassen. Es bildeten sich kleine gelbrote Zeaxanthinkristalle, die abgenutscht und im Vakuum bei 60° getrocknet wurden; hierbei wurden 0,45 g Zeaxanthin von Smp. 198° erhalten. Aus der auf die Hälfte eingedampften Mutterlauge wurden weitere 0,35 g Zeaxanthin von Smp. 198° auskristallisiert. Nach Eindampfen der Mutterlauge bis auf 100 ccm, nochmaligem Auskristallisieren, Abnutschen und Umkristallisieren, wurden noch 0,1 g Zeaxanthin von Smp. 197° gewonnen.

Bei der weiteren Verarbeitung des Physaliens wurde versucht, das Zeaxanthin durch Auflösen in Benzol und nachfolgendes Auskristallisieren zu reinigen.

Der nach dem Auskochen mit Methylalkohol und Ligroin aus 4 g rohem Physalien erhaltene Niederschlag wurde in 100 ccm siedendem Benzol am Rückflusskühler gelöst und heiss filtriert. Aus der dunkelroten Benzollösung scheidet sich beim Erkalten sofort Zeaxanthin aus. Es ist amorph und sieht röter aus als das aus der Aether-Methylalkohol-Mischung auskristallisierte. Die Benzollösung wurde über Nacht stehen gelassen, der Niederschlag abgenutscht und im Vakuum bei 60° getrocknet. Ergebnis: 0,55 g Smp. 197°. Nach dem Eindampfen der Mutterlauge bis auf 30 ccm wurden weitere 0,297 g Zeaxanthin von Smp. 197° gewonnen.

Aus 4 g rohes Physalien wurden 0,8—1 g Zeaxanthin erhalten.

b) 3 g rohes Physalien wurden in 1200 ccm Aether am Rückfluss gelöst, die Lösung von den ungelösten Verunreinigungen abfiltriert, mit 120 ccm 10-proz. methylalkoholischer Kalilauge versetzt und über Nacht stehen gelassen. Es schied sich dabei ein brauner voluminöser Niederschlag aus.

Um die alkoholische Schicht, die hauptsächlich Fettsäuren neben etwas Zeaxanthin enthält, von der ätherischen Zeaxanthinlösung zu trennen, wurden 200 ccm Wasser zugegeben. Dabei löste sich der Niederschlag fast vollständig auf, und die Lösung trennt sich in zwei Schichten. Die untere alkoholische Schicht wurde entfernt, mit 10-proz. Schwefelsäure abgestumpft und zweimal mit je 200 ccm Aeth. extrahiert. Dabei sammelte sich der Farbstoff in der ätherischen Schicht an. Die ätherischen Auszüge wurden mit der Hauptmenge der Aetherlösung vereinigt und mit Wasser ausgewaschen. Sobald aus dem Waschwaser beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure kein Niederschlag mehr ausfiel wurde die Lösung noch mit 100 ccm $^1/_2$ - proz. Essigsäure und endlich mit reinem Wasser gewaschen, bis die Waschflüssigkeit neutrale Reaktion auf Lackmuspapier zeigte. Die ätherische Lösung wurde abfiltriert, mit 30 ccm Methylalkohol versetzt, im Vakuum bis auf 300 ccm eingeengt, und das beim Eindampfen ausgefallene Zeaxanthin abgenutscht. Die Mutterlauge wurde weiter auf 100 ccm eingedampft, Zeaxanthin, wieder abgenutscht, schliesslich die Lösung bis auf 30 ccm konzentriert, abgekühlt und abgenutscht. Die zurückgebliebene Mutterlauge ist grünlichrot gefärbt und enthält hauptsächlich Verunreinigungen.

Das gewonnene Zeaxanthin vom Smp. 194—200° wurde zweimal mit je 150 ccm Ligroin ausgekocht und abgenutscht. Aus der rot-gelb gefärbten Ligroinlösung fallen beim Abkühlen im Kühlraum nur Fettsäuren aus. Das ausgekochte Zeaxanthin wurde in 500 ccm Methylalkohol und 500 ccm absol. Aether unter Rückfluss gelöst, abfiltriert und 12 Stunden im Kühlschrank stehen gelassen. Es fallen kleine gelbroten Zeaxanthinkristalle aus, die abgenutscht und im Vakuum bei 60° getrocknet wurden. Man erhält 0,17 g Zeaxanthin vom Smp. 203° (unkorr.). Die Mutterlauge wurde bis auf $^1/_4$ Volumen konzentriert, und das bei Zimmertemperatur ausgefallene Zeaxanthin wieder abgenutscht. Dabei bekommt man weitere 0,57 g Zea-

xanthin von Smp. 203° (unkorr.). Durch weiteres Konzentrieren auf 50 ccm und Auskristallisieren in der Kälte lässt sich noch 0,08 g Zeaxanthin vom Smp. 198° gewinnen. Aus 3 g rohen Physalien wurden auf diese Weise 0,8 g Zeaxanthin erhalten.

Seiner schnellen Oxydierbarkeit wegen wurde das Zeaxanthin im Vakuum bei ca. 60° getrocknet und sofort in Präparatengläsern im Hochvakuum eingeschmolzen. Es wurden im ganzen nach beiden Methoden 45 g rohes Physalien verarbeitet und 10 g Zeaxanthin gewonnen.

VIII. Hydrierung des Zeaxanthins.

7,894 g Zeaxanthin wurden in 200 ccm Eisessig „Kahlbaum" suspendiert und nach Zusatz von 200 mg in Eisessig reduziertem Platinoxyd, bei mässigem Erhitzen und Schütteln nach Adams hydriert. Die Wasserstoffaufnahme ging rasch vor sich: nach 50 Minuten waren 900 ccm, nach $2^1/_2$ Stunden — 2624 ccm, nach 6 Stunden — 3254 ccm Wasserstoff bei 730,7 mm und 18° aufgenommen.

Das hydrierte Produkt hatte sich mit hellgelber Farbe in Eisessig gelöst. Die Lösung nahm jetzt Wasserstoff nur sehr langsam auf.

Zwecks vollständiger Hydrierung wurden noch 50 mg reduziertes Platinoxyd und 20 ccm Eisessig hinzugefügt, und die Hydrierung ca. 3 Stunden fortgeführt, bis die Wasserstoffaufnahme vollständig zum Stillstand kam. Die Absorption betrug noch 95 ccm Wasserstoff bei 729,4 mm und 18°.

Das Wasserstoffvolumen wurde über Wasser abgelesen. (Wasserdampfdruck bei 18° beträgt 15,3 mm). Es ergibt sich im ganzen ein Verbrauch von 2957 ccm Wasserstoff bei 0° und 760 mm.

Die so erhaltene essigsaure Perhydro-zeaxanthinlösung wurde vom Platinoxyd abfiltriert, der Niederschlag mit Eisessig und Aether ausgewaschen, das Filtrat und die Waschflüssigkeit mit 600 ccm Wasser verdünnt und mit 300 ccm Aether extrahiert, dann die wässerige Lösung getrennt, mit Soda abgestumpft und zweimal mit je 200 ccm Aether extrahiert.

Die vereinigten Aetherextrakte wurden mit Soda und Wasser gewaschen (neutrale Reaktion auf Lackmuspapier!), 12 Stunden lang über Natriumsulfat getrocknet und abfiltriert. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels im Vakuum blieb ein viskoses hellgelbes Oel zurück. Erhalten wurden 8,003 g. Ausbeute — 99,4%.

IX. Veresterung des Perhydro-zeaxanthins.

Das so erhaltene Perhydro - zeaxanthin wurde mit 30 ccm 30-proz. Bromwasserstoff - Eisessiglösung versetzt und 10 Stunden bei 150° in zwei Portionen in Bombenröhren erhitzt. Hierauf wurde das Reaktionsprodukt, welches teilweise verkohlt war, mit 100 ccm Wasser und 200 ccm Aether aus den Bombenröhren ausgewaschen, die wässerige Schicht getrennt, mit Soda abgestumpft und wieder zweimal mit je 100 ccm Aether extrahiert; die vereinigten Aetherextrakte mit Soda und Wasser gewaschen, filtriert, über Natriumsulfat getrocknet und wieder filtriert. Nach dem Abdampfen des Aethers im Vakuum blieb ein braunes Oel zurück. Sein Geruch ähnelte dem der Monohalogenderivate des Benzols.

X. Abspaltung des Broms aus dem Perhydro-zeaxanthin-bromid.

Zur Abspaltung des Broms wurden verkupferte Zinkspäne benutzt. Ihre Herstellung erfolgte in folgender Weise: in einen Rundkolben von 500 ccm bringt man 30 g zerriebenes Zink I „Kahlbaum", 3 g feinpulvriges Kupfer und verschliesst den Hals mit einem Stopfen, durch welchen ein zu einer Kapillare ausgezogenes Glasrohr führt. Nachdem man die Metalle durch Schütteln gemischt hat, erhitzt man den Kolben langsam auf einer Bunsenflamme. Der Kolben wird fortwährend bewegt, damit die Metalle ständig durchmischt werden. Die rote Farbe des Kupfers wird matter, und beim Schmelzpunkt des Zinks verwandelt sich plötzlich der Inhalt des Kolbens in ein schwarzes Pulver. Man schüttelt dann kräftig ohne Flamme, schliesst das Rohr und lässt das Pulver erkalten. Man erhält hiernach eine Masse kleiner dunkelgrau gefärbter Körner. Die Herstel-

lung des Kupferzinks erfordert etwa 5-10 Minuten und gelingt leicht, wenn es sich um eine geringe Menge handelt.

Die Abspaltung des Broms aus dem Bromid geschah durch Kochen desselben in Eisessig mit verkupferten Zinkspänen. In einem 1 - l Rundkolben wurde das Bromid, unter Zusatz von etwa 10 ccm Aether mit 50 g Kupferzink und 180 ccm 60-proz. Eisessig 6 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Hierauf wurden der Mischung weitere 50 g Kupferzink und 180 ccm Eisessig zugefügt und weitere 6 Stunden gekocht.

Das hierbei entstandene Reaktionsprodukt wurde, um essigsaures Zink und Kupfer aufzulösen, mit 300 ccm Wasser verdünnt und mit 500 ccm Aether extrahiert, die wässerige Schicht getrennt, mit Soda neutralisiert und wieder mit 300 ccm Aether ausgezogen; die vereinigten Aetherextrakte wurden mit Soda und Wasser gewaschen, abfiltriert, über Natriumsulfat getrocknet, wieder abfiltriert und der Aether im Vakuum abdestilliert. Es blieb ein hellgelbes viskoses Oel zurück.

Das viskose Oel wurde im Hochvakuum bei 0,15 mm und 230—235° überdestilliert; hierbei wurde ein blassgelbes Oel gewonnen. Die Beilsteinsche Probe auf Halogen zeigte, dass es bromfrei war.

Das nicht überdestillierte Produkt war viskos und schwarzbraun.

XI. Hydrierung des ungesättigten Kohlenwasserstoffs.

Zwecks Reduktion der Doppelbindungen, die im erhaltenen Kohenwasserstoff durch Bromwasserstoffabspaltung entstanden waren, wurde der Kohlenwasserstoff, d. h. das im Hochvakuum überdestillierte Oel in 5 ccm hydriertem Benzin gelöst und mit 50 mg reduziertem Platinoxyd und 50 ccm Eisessig „Kahlbaum" 5 Stunden lang hydriert.

Das hierauf erhaltene Reaktionsprodukt wurde vom Platinoxyd abfiltriert, und der Niederschlag mit Eisessig und Aether ausgewaschen, das Filtrat und die Waschflüsigkeit mit 200 ccm Wasser versetzt und mit 200 ccm Aether extrahiert. Die wässerige Schicht wurde getrennt, mit Soda neutralisiert und wieder zweimal mit je 150 ccm Aether ausgezogen. Die vereinigten Aetherextrakte wurden mit Soda und Wasser

ausgewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert, und der Aether im Vakuum abdestilliert. Es blieb ein blassgelbes Oel zurück.

Das erhaltene Oel wurde im Hochvakuum bei 226—229° und 0,06 mm überdestilliert, wobei wieder ein blassgelbes Oel gewonnen wurde. Die Analyse dieser Substanz stimmte nicht genau mit der Formel $C_{40}H_{78}$ überein, der Kohlenstoffgehalt war etwas zu hoch, der Wasserstoffgehalt zu niedrig.

$C_{40}H_{78}$ Ber. C 85,93 H 14,0 %
Gef. „ 86,42 „ 13,56 %

Da die Analyse auf einen ungesättigten Kohlenwasserstoff schliessen lässt, wurde der erhaltene Kohlenwasserstoff einer nochmaligen katalytischen Hydrierung unterworfen.

Die Substanz wurde in 35 ccm Benzin gelöst, mit 100 mg reduziertem Platinoxyd und 7 ccm Eisessig „Kahlbaum" verzetzt und 6 Stunden lang hydriert. Es wurden 28 ccm Wasserstoff bei 16,2° und 727,1 mm aufgenommen. Dann wurden wieder 100 mg reduziertes Platinoxyd und 7 ccm Eisessig zugezetzt und die Substanz wieder 6 Stunden lang hydriert. Hierbei wurden noch 15 ccm Wasserstoff bei 18° und 730 mm verbraucht. Nach der üblichen Verarbeitung des Produktes und anschliessendem Trocknen im Hochvakuum bei 60° wurden 3,33 g Oel gewonnen, dessen Analyse auch jetzt nicht genau auf die Formel $C_{40}H_{78}$ stimmte.

$C_{40}H_{78}$ Ber. C 85,93 H 14,0 %
Gef. „ 86,43 „ 13,51%

XII. Eigenschaften des gewonnenen Kohlenwasserstoffes.

Aus dem Hydrierungsverlauf und dem bei der Hydrierung verbrauchten Wasserstoffvolumen lässt sich schliessen, dass die Substanz nicht mehr reduzierbar war. Auch wurde Kaliumpermanganat von der Substanz in der Kälte nicht reduziert. Aber die Tatsache, dass der gewonnene Kohlenwasserstoff sich im Tetranitromethan mit tieforanger Färbung löst, sowie die Ergebnisse der Analyse sprechen eindeutig für den ungesättigten Charakter des Kohlenwassrestoffs.

Der Kohlenwasserstoff ist ein dickes, fast farbloses Oel, das beim Erkalten teilweise im Nadeln kristallisiert. Sdp.$_{0,06}$ 226—229°. 3,33 g Substanz in 9,5 ccm Lösung (Äther) liessen keine optische Drehung $[\alpha]_D$ erkennen.

XIII. Oxydation des Perhydro-xanthophylls mit Chromsäure zum Diketon.

Das Perhydro-xanthophyll wird durch vorsichtige Oxydation mit der theoretischen Chromsäuremenge (2 Mol. CrO_3: 1,5 Mol. $C_{40}H_{78}O_2$) in das entsprechende Diketon übergeführt.

Der Titer der Chromsäure wurde mit 1/10 n. Natriumthiosulfatlösung ermittelt.

In wässeriger Lösung wurde die Chromsäure 96-proz. gefunden, (für 0,1074 g CrO_3 brauchte man 30,9 ccm Natriumthiosulfat). Der Blindversuch ergab, dass durch 50 ccm Eisessig „Kahlbaum" 0,0495 g CrO_3 reduziert wurden, (für 0,1018 g 96—proz. CrO_3 brauchte man 15 ccm Natriumthiosulfat).

Daraus ergibt sich, dass die zur Oxydation von 1,18 g Perhydro-xanthophyll anzuwendende 96—proz. Chromsäuremenge 0,327 g beträgt (0,2775 g zur Oxydation des Perhydro-xanthophylls und 0,0495 aus dem Blindversuch).

Sicherheitshalber wurde ein Ueberschuss (ca. 25-proz.) an Chromsäure verwendet, dementsprechend war auch die Ausbeute an Diketon kleiner.

Das durch Reduktion aus Gras-xanthophyll gewonnene Perhydro-xanthophyll war analysenrein:

$C_{40}H_{78}O_2$	Ber. C 81,27%	H 13,31%
	Gef. „ 81,37%	„ 13,15%

Seine spez. Drehung in Benzol betrug $[\alpha]^{18}_D = -13{,}9°$.

1,18 g dieses Perhydro-xanthophylls wurden in 30 ccm Eisessig „Kahlbaum" gelöst, die Lösung auf 50—60° (Wasserbadtemperatur) erwärmt und dazu unter beständigem Rühren eine Lösung von 0,4 g Chromsäure in 1 ccm Wasser und 20 ccm Eisessig innerhalb 3 Stunden langsam eingetropft. Die Reduktion der Chromsäure geht sehr schnell vor sich, und die gelbrote Farbe der Lösung schlägt nach grün um.

Am Ende des Reduktionsprozesses wurde die Flüssigkeit noch ca. 5 Minuten auf dem kochenden Wasserbad erhitzt, hierauf mit 200 ccm Wasser verdünnt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und je dreimal mit je 400 ccm Aether ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Extrakte wurden mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen, über Natriumsulfat entwässert, im Vakuum eingedampft und bei 60° im Vakuum getrocknet.

Man erhielt 0,8 g rohes Perhydro-xanthophyll-diketon als zähes, noch leicht rötlichgelb gefärbtes Oel, das unlöslich in Petroläther, leicht löslich in Pyridin, Eisessig, Aether, Essigester und etwas schwerer in Methylalkohol ist.

Das erhaltene Diketon war nicht analysenrein:

4,277 mg gaben 12,620 mg CO_2 und 4,690 mg H_2O.

$C_{40}H_{74}O_2$	Ber. C 81,83	H 12,72	%
	Gef. „ 80,47	„ 12,30	%.

Ausbeute: 68% der Theorie.

Anmerkung. Das ausgeätherte alkalische Wasser wurde mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, wobei die Lösung sich trübte. Die freien Säuren wurden mit 1 Liter Aether ausgeschüttelt, die ätherischen Extrakte über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Auch hier blieb ein öliges Produkt zurück.

XIV. Disemicarbazon des Perhydro-xanthophyll-diketons.

Zwecks Reinigung und Charakterisierung des Perhydro-xanthophyll-diketons wurden 0,428 g des Rohproduktes in 10 ccm Pyridin gelöst und mit einer konz. wässerigen Lösung von 0,33 g Semicarbazidhydrochlorid und 0,24 g wasserfreiem Natriumacetat (doppelte teoretische Menge von Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat) $^1/_2$ Stunde am Rückfluss auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Darauf wurde das Pyridin im Vakuum abdestilliert, das zurückgebliebene ölige Produkt zwecks Entfernung der letzten Reste von Pyridin zweimal mit je 3—5 ccm Wasser ausgekocht und nach dem Abkühlen der Flüssigkeit das Wasser abgegossen.

Die ölige Verbindung wurde in 10 ccm siedendem Methylalkohol gelöst, heiss abfiltriert, und die Lösung 12 Stunden in

Kühlschrank stehen gelassen. Dabei schied sich ein wachsartiger Niederschlag ab, der abgenutscht und aus 8 ccm Essigester umkristallisiert wurde. Nach 12 Stdn. schied sich aus der Lösung ein weisser Niederschlag aus, der wieder abgenutscht und mit wenig Methylalkohol und Essigester nachgewaschen wurde. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 80° wurden ca. 80 mg von spurenweise gelb gefärbtem weissem Pulver vom Smp. 152—155° erhalten. Die Analyse zeigte einen ca. $^1/_2$% zu hohen Stickstoffgehalt.

Nach nochmaligem Umkristallisieren aus 5 ccm Methylalkohol, Abnutschen, Auswaschen mit wenig Wasser und Methylalkohol, Trocknen im Vakuum bei 100° wurden 40 mg des reinen Di-semicarbazons vom Smp. 158° (unkorr.) erhalten. Die Verbindung schmilzt scharf und stellt getrocknet ein farbloses Pulver dar. Ausbeute 7,8% der Theorie.

4,880 mg Di-semicarbazon gaben 12,890 mg CO_2 und 4,935 mg H_2O; 4,440 mg Di-semicarbazon gaben 0,471 ccm N_2 (722,5 mm, 17,5°).

$C_{42}H_{80}O_2N_6$	Ber. C 71,93	H 11,51	N 12,0	%
	Gef. „ 72, 04	„ 11,32	„ 11,85	%

Anmerkung. In ähnlicher Weise wurde auch das Diketon und das kristalliserte Di-semicarbazon vom Smp. 158° aus Perhydro-xanthophyll, welches in Benzol die spez. Drehung $[\alpha]^{19}_D$ = —11,85° zeigte und aus Brenneseln stammte, hergestellt. Obwohl hier die Oxydation von Perhydro-xanthophyll ohne Ueberschuss an Chromsäure durchgeführt wurde, haben wir aus 1 g Perhydro-xanthophyll nur 20 mg Di-semicarbazon isoliert.

4,167 g Perhydro-xanthophyll gaben 12,435 mg CO_2 und 4,920 mg H_2O.

$C_{40}H_{78}O_2$	Ber. C 81,27	H 13,31	%
	Gef. „ 81,39	„ 13,21	%

4,300 mg Di-semicarbazon gaben 11,290 mg CO_2 und 4,290 mg H_2O; 3,955 mg Di-semicarbazon gaben 0,429 ccm N_2 (722 mm, 18°).

$C_{42}H_{80}O_2N_6$	Ber. C 71,93	H 11,51	N 12,0	%
	Gef. „ 71,63	„ 11,17	„ 12,09	%

XV. Oxydation (Dehydrierung) des Perhydro-xanthophylls mit Kupferbronze (Naturkupfer C „Kahlbaum").

Es wurde das Perhydro-xanthophyll aus Brennesseln verwendet:

0,8946 g von der spez. Drehung in Benzol $[\alpha]^{20}_D = -18^0$
0,8764 g „ „ „ „ „ „ $[\alpha]^{20}_D = -16{,}5^0$

1,771 g Perhydro-xanthophyll wurden in einem ca. 5 ccm grossen Schwertkölbchen mit 4 g Kupferbronze in einem Metallbad bei 11 mm 40 Minuten lang erhitzt, wobei die Temperatur regelmäsig von 120° bis auf 250° (Metallbadtemperatur) erhöht wird. Hierauf wurde das Oel im Hochvakuum destilliert. Die Destillation fängt bei 240°-250° (Metallbadtemperatur 340°-350) und 0,23 mm an. Gleichzeitig merkt man eine starke Dampfentwicklung, der Druck steigt bis auf 2 mm, die Temperatur bis auf 280°. Nur am Anfang destilliert fast farbloses, sofort erstarrendes Oel, später geht ein rötlich gefärbtes ziemlich flüssiges Oel über. Wir erhielten 1,545 g von nicht analysenreinem Oel.

4,257 mg gaben 11,850 mg CO_2 und 4,590 mg H_2O.

$C_{40}H_{74}O_2$ Ber. C 81,83 H 12,72 %
Gef. „ 80,47 „ 12,30 %

XVI. Disemicarbazon des mit Kupferbronze hergestellten Perhydro-xanthophyll-diketons.

0,729 g von diesem Perhydro-xanthophyll-diketon wurden in 15 ccm Methylalkohol gelöst und einer Lösung von 0,417 g (150%) Semicarbazidhydrochlorid in 3 ccm Wasser und 0,308 g (150%) wasserfreiem Natriumacetat in 2 ccm Methylalkohol 3 Stunden am Rückfluss gekocht. Darauf wird der Methylalkohol im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in 300 ccm Aether aufgenommen, mit Soda alkalisch gemacht, die ätherische Lösung mit Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

Jetzt wird der Aether im Vakuum eingedampft, das zurückgebliebene Oel in 10 ccm siedendem Methylalkohol gelöst,

heiss abfiltriert und einige Tage im Kühlschrank stehen gelassen. Es scheidet sich ein gelbes viskoses Oel aus.

Die stark rötlich gefärbte Mutterlauge wird abgegossen, und das zurückgebliebene Oel wieder in 8 ccm Essigester gelöst. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Essigester erhält man noch ein gelbliches öliges Produkt, das nach dem Trocknen im Vakuum bei 60° einen Schmelzpunkt 115—125° (unkorr.) hat.

3,670 mg gaben 0, 392 ccm N_2 (721 mm, 19°).

$C_{42}H_{80}O_2N_6$ Ber. N 12,0%
Gef. „ 11,85%.

Durch weiteres Umkristallisieren des Di-semicarbazons aus 5 ccm Essigester lässt sich der Smp. bis auf 135° (unkorr.) erhöhen. Das Produkt schmilzt nicht scharf und ist gelblich gefärbt. Erhalten 25 mg.

XVII. Zeaxanthin-di-p-nitro-benzoesäureester.

1,2 g Zeaxanthin vom Smp. 200° (unkorr.) wurden in 50 ccm trockenem Pyridin gelöst und 2 g p—Nitro—benzoylchlorid (255 % der Theorie) hinzugefügt, wobei eine starke Erwärmung eintrat. Die Mischung wurde eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann ca. 15 Minuten auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Beim Abkühlen fällt ein dunkelrot gefärbter Niederschlag aus, welcher samt Lösungsmittel in 50 ccm Methanol eingegossen und 2 Stunden im Kühlschrank stehen gelassen wurde, wobei Zeaxanthin-p-nitrobenzoat fast vollständig ausfiel.

Der Niederschlag wurde abgenutscht, mit Methylalkohol nachgewaschen, mit 150 ccm Methylalkohol ausgekocht, abgenutscht, mit 150 ccm Aether ausgekocht, wieder abgenutscht und im Vakuum bei 90° getrocknet. Es wurde 1 g Zeaxanthin-p-nitrobenzoat gewonnen. Die Ausbeute betrug 54,7% der Theorie.

Es ist ein rotes Pulver vom Smp. 232° unkorr., sehr schwer löslich in Methylalkohol, Aether, Petroläther, Essigester, Eisessig; leichter löslich in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Pyridin.

4,755 mg. gaben 0,143 ccm N_2(724 mm, 24°).
$C_{54}H_{62}O_8N_2$ Ber. N 3,23%
Gef. „ 3,29%

XVIII. Xanthophyll-di-p-nitro-benzoesäureester.

Das Xanthophyll-di-p-nitrobenzoat wurde genau so wie der Zeaxanthinester hergestellt.

4,725 mg gaben 0,157 ccm N_2(723 mm, 22°).
$C_{54}H_{62}O_8N_2$ Ber. N 3,23%
Gef. „ 3,66%

Zur Sicherheit wurde Xanthophyll-di-p--nitrobenzoat noch ein drittes Mal mit Methylalkohol ausgekocht und nachgewaschen. Sein Smp. blieb unverändert 206° (unkorr.).

Seinem Aussehen und seiner Löslichkeit nach ist der Xanthophyllester dem Zeaxanthinester ähnlich. Xanthophyll-di-p--nitrobenzoat ist leicht löslich in Chloroform. (Die Löslichkeit des Zeaxanthinesters in Chloroform ist nicht geprüft worden).

Aus 1,168 g getrocknetem Xanthophyll aus Brennesseln vom Smp. 181—3° wurden 1,005 g Xanthophyll-di-p-nitrobenzoat gewonnen. Die Ausbeute betrug 56,5% der Theorie.

XIX. Ozonabbau des Zeaxanthin-di-p-nitro-benzoesäureesters.

0,97 g Zeaxanthin-di-p-nitrobenzoat wurden in 500 ccm über $CaCl_2$ getrocknetem Tetrachlorkohlenstoff am Rückfluss zur Aufschlämmung gebracht und 3 Tage lang bei Zimmertemperatur ozonisiert. Die Lösung entfärbte sich fast vollständig, und an dem Einleitungsrohr bildete sich ein weisser Niederschlag. Ein kleiner Teil braun gefärbter Substanz blieb ungelöst auf der Oberfläche des Lösungsmittels schwimmen. Die schwach gelb gefärbte Lösung wurde abfiltriert, und das Filtrat weitere 24 Stunden ozonisiert, wobei vollständige Entfärbung schon nach einer Stunde erreicht wurde. Der abfiltrierte Niederschlag wurde in 400 ccm Tetrachlorkohlenstoff am Rückfluss gelöst, filtriert, und das Filtrat ebenfalls 24

Stunden lang ozonisiert; die vollständige Entfärbung trat schon nach 3 Stunden ein. Die vereinigten Lösungen (900 ccm) wurden im Vakuum bis auf ca. 10 ccm eingedampft, 100 ccm Wasser zugesetzt, und der hinterbliebene Tetrachlorkohlenstoff im Vakuum fortgejagt. Es blieb das Ozonid als eine weisse kuchenförmige in Wasser unlösliche, amorphe Masse zurück. Diese wurde durch Kochen am Rückfluss in 100 ccm Wasser und 5 ccm Eisessig zersetzt; dabei ging ein Teil der Substanz in Lösung, während ein anderer Teil braun wurde und ungelöst blieb. Beim Abkühlen fiel aus der Lösung ein weisser Niederschlag.

Das Wasser wurde abgegossen, dreimal mit je 200 ccm Aether extrahiert, die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der zurückgebliebene Rückstand wurde mit dem vom abgegossenen Wasser gebliebenen Niederschlag in 100 ccm Äther aufgenommen und dreimal mit je 20 ccm konz. Natriumbicarbonatlösung ausgeschüttelt. Die alkalische wässerige Lösung, die saure Bestandteile enthielt, wurde abgelassen, mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, wobei sich die Lösung trübte, dreimal mit je 150 ccm Aether ausgeschüttelt, der ätherische Auszug filtriert, über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockne eingedampft. Wir erhielten 0,377 g festen weissen Rückstandes, der nur spurenweise gelb gefärbt war. Der Rückstand wird am Rückfluss in 50 ccm siedendem Wasser gelöst und dann heiss abgesaugt. Beim Erkalten scheidet sich sofort ein weisser Niederschlag aus, der wieder abgesaugt und aus ca. 3—5 ccm 50-proz. Methylalkohol zweimal umkristallisiert wird. Man erhält fast farblose spurenweise gelblich gefärbte Kristalle vom Smp. 228° unkorr.

3,770 mg gaben 0,278 ccm N_2 (726 mm, 17°)
Gef N=8,29%
Berechnet für p-Nitro-benzoesäure ....N=8,38%

Es handelt sich somit um p-Nitro-benzoesäure.

Die vom Natriumbicarbonatauszug getrennte ätherische Lösung, die neutrale Bestandteile enthielt, wurde mit Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen, über Natriumsul-

fat getrocknet und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Es blieben 0,377 g zähes braunes Oel zurück. Das Oel besitzt einen angenehmen terpenartigen Geruch, ist unlöslich in Petroläther, sehr leicht löslich in Methylalkohol und Essigester, ist aber nicht kristallisierbar.

XX. Ozonabbau des Xanthophyll-di-p-nitro-benzoesäureesters.

1,005 g Xanthophyll-di-p-nitrobenzoat wurden in 500 ccm über $CaCl_2$ getrocknetem Chloroform gelöst, die Lösung mit Eis-Kochsalzmischung abgekühlt und während 23 Stunden ozonisiert. Schon nach 20 Stunden war die Lösung vollständig entfärbt, und es begann sich ein weisser Niederschlag auszuscheiden. Die Ozonisierung wurde unterbrochen, das Lösungsmittel im Vakuum bis fast zur Trockne abdestilliert, dreimal je 100 ccm Essigester hinzugegeben und wiederholt abdestilliert, um das Chloroform vollständig zu verjagen. Der etwas gelblich gefärbte Rückstand wurde in 100 ccm Essigester aufgenommen, abfiltriert, und mit 100 mg reduziertem Platinoxyd hydriert. Die Wasserstoffaufnahme kam nach $2^1/_2$ Stunden zum Stillstand und weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei mässigem Erhitzen während weiterer 8 Stunden wurde noch Wasserstoff aufgenommen Es wurden 87,2 ccm Wasserstoff bei 0^0 und 760 mm (100 ccm bei 18^0, 723 mm) verbraucht, was auf p-Nitrobenzoat berechnet drei Doppelbindungen entspricht.

Das Lösungsmittel wurde zur Trockne eingedampft, wobei 1,178 g bräunlich gefärbtes Oel zurückblieb. Zur vollständigen Zersetzung des Ozonids wurde das Oel mit 15 ccm Wasser versetzt, einige Stunden stehen gelassen, das sauer reagierende Wasser abgegossen, dann wieder zweimal mit je 15 ccm Wasser $^1/_4$ Std. am Rückfluss gekocht und jedesmal das sauer reagierende Wasser abgegossen. Zum Schluss wurde das Oel noch mit 15 ccm Wasser 1 Stunde lang gekocht und das schon schwach sauer reagierende Wasser wieder abgegossen.

Das gesamte abgegossene Wasser (60 ccm) wurde dreimal mit je 200 ccm Aether extrahiert, der ätherische Extrakt über Natriumsulfat getrocknet, zur Trockne eingedampft und der zurückgebliebene Rückstand zweimal aus 2—3 ccm 50-

proz. Methylalkohol umkristallisiert. Es wurden schwach gelb gefärbte Kristalle vom Smp 215° gewonnen, die im Vakuum bei 90° getrocknet wurden.

3,575 mg gaben 0,252 ccm N_2 (724 mm, 20,5°).
Gef. N=7,81%
Berechnet für p-Nitro-benzoesäure ....N=8,38%

Der vom abgegossenen Wasser zurückgebliebene ölige Rückstand wurde in 100 ccm Aether, zweimal mit je 200 ccm konz. Natriumbicarbonatlösung ausgeschüttelt, und die ätherische von der wässerigen Schicht getrennt. Die alkalische wässerige Lösung wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert, dreimal mit je 150 ccm Aether ausgeschüttelt, der ätherische Auszug abfiltriert, über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockne eingedampft, Nach zweimaligem Umkristallisieren aus 3 ccm 50-proz. Methylalkohol erhielt man Kristalle vom Smp. 225°, was auf das Vorhandensein der p-Nitro-benzoesäure schliessen lässt.

Die von der Natriumbicarbonatlösung getrennte ätherische Lösung wurde mit Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum zur Trockne eingedamft.

Das zurückgebliebene zähe braune Oel roch sehr stark terpenartig, war unlöslich in Petroläther, löslich in Methylalkohol, Aether. Essigester, aber, wie beim Zeaxanthin, nicht kristallisierbar.

XXI. Einwirkung des Phosphortribromids auf Zeaxanthin.

0,5054 g Zeaxanthin vom Smp 198° wurden in 400 ccm absolutem Benzol (über Na getrocknet und über Na dest.) gelöst und 0,16 g Phosphortribromid (3 Mol $C_{40}H_{56}O_2$:2 Mol PBr_3) in 50 ccm Benzol langsam unter fortdauerndem Schütteln während $1^1/_2$ Stunden hinzugetropft. Die Reaktion wurde bei Zimmertemperatur in Stickstoffatmosphäre in einem Rundkolben mit Tropftrichter, Zu- und Ableitungsröhren, die mit Phosphorpentoxydröhren versehen waren, durchgeführt.

Die rote Zeaxanthinlösung wird beim Eintropfen des Phosphortribromids dunkler und undurchsichtig. Die dunkel-

rote Benzollösung wird von phosphoriger Säure in einen Scheidetrichter abgegossen und mit Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser neutral auf Lackmuspapier reagiert. Beim Waschen fällt ein suspensionsartiger, rötlichgelber Niederschlag aus, der mit dem Waschwasser abgelassen wird. An der Luft (beim Absaugen) färbt sich der Niederschlag rasch schwarzbraun, ist klebrig und sieht wie ein verharztes Produkt aus. Die ausgewaschene tiefrote Benzollösung wird abfiltriert, im Vakuum zur Trockne eingedamft, und der zurückgebliebene Rückstand dreimal mit je 300 ccm Petroläther ausgekocht. Die ersten 300 ccm der petrolätherischen Lösung sind stark rot, die folgenden nur schwach gelblich gefärbt. Die vereinigten petrolätherischen Lösungen werden dreimal mit je 500 ccm 90-proz. Methylalkohol ausgeschüttelt, die untere, schwach gelblich gefärbte methylalkoholische Schicht mit Wasser ausgewaschen, filtriert und im Vakuum in Stickstoffatmosphäre bis auf 100 ccm eingedampft. Es bleibt eine sehr stark dunkelrot gefärbte Lösung zurück.

Die konz. petrolätherische Lösung gab nach 12 Stunden Stehen im Kühlschrank bei —12° keinen Niederschlag. Durch Ausfrieren mit Kohlensäure-Ligroin und nachfolgendem Absaugen gelang es nur Spuren eines rötlichgelben Niederschlages zu bekommen. Dann wurde die petrolätherische Lösung auf ca. 1—2 ccm konzentriert und mit 2 ccm Methylalkohol versetzt; es schied sich sofort ein dunkelrot gefärbtes Oel aus. Durch Abkühlen mit Kohlensäure-Ligroin wurde dieses zum Erstarren gebracht, die schwach gelb gefärbte Mutterlauge abgegossen, das zurückgebliebene Oel dreimal mit je 3 ccm Methylalkohol ausgewaschen, wieder in 6 ccm Petroläther aufgenommen, abfiltriert, zur Trockne eingedampft und im Hochvakuum bei 50° getrocknet. Man erhält aus 0,5 g Zeaxanthin 0,25 g von dickem dunkelrot gefärbtem Oel.

13,770 mg gaben 1,610 mg AgBr.
Gef. 4,97% Br.

XXII. Einwirkung des Phosphortrichlorids auf Zeaxanthin.

Unter denselben (XXI) Bedingungen reagiert Zeaxanthin mit Phosphortrichlorid nicht. 0,5654 g Zeaxanthin vom Smp. 203° wurden mit 0,09 g Phosphortrichlorid bei Zimmertemperatur versetzt. Beim Eintropfen des Phosphortrichlorids in die Benzollösung des Zeaxanthins fand keine Farbänderung der Zeaxanthinlösung statt. Nach dem Eindampfen der Benzollösung zur Trockene blieb ein gelbroter Rückstand vom Smp. 198° zurück, der unlöslich in Petroläther, aber löslich in Methylalkohol-Aether war. Es handelte sich somit um Zeaxanthin.

XXIII. Einwirkung des Phosphortribromids auf Xanthophyll.

Genau so wie beim Zeaxanthin beschrieben war, wurden hier 0,4 g im Vakuum getrocknetes Xanthophyll vom Smp. 185—6° mit 0,127 g Phosphortribromid bei Zimmertemperatur umgesetzt. Nach der gleichen Verarbeitung wurden ca. 0,2 g dunkelrot gefärbtes Oel isoliert. Das Oel ist fester als dasjenige aus Zeaxanthin. 7,335 mg gaben 0,455 mg AgBr, was einem Bromgehalt von 2,64% entspricht.

XXIV. Adsorptionsversuch an Calciumhydroxyd und Reduktionsversuch mittels Zink und Alkohol des Xanthophyll-bromderivates.

Bei der Trennung durch die chromatographische Analyse der petrolätherischen Lösung des Oeles mittels lufttrockenem Calciumhydroxyd erhielt man mindestens vier Schichten, die von oben nach unten braun, gelb, rot und blassgelb gefärbt waren. Die Schichten wurden voneinander getrennt, mit je 1000 ccm Petroläther und je 100 ccm Methylalkohol ausgezogen, und die Lösung vom Kalk abgesaugt. Die rot gefärbten Filtrate wurden mit 90-proz. Methylalkohol ausgeschüttelt, mit Wasser ausgewaschen, abfiltriert, und die so gereinigte petrolätherische Lösung in Stickstoffatmosphäre bis auf ca. 5 ccm eingedamft.

Der Versuch, die zürückgebliebene konz. dunkelrot gefärbten petrolätherischen Lösungen auszukristallisieren, blieb oh-

ne Erfolg. Beim Eindampfen zur Trockene blieben tiefrot gefärbte Oele zurück, die nach 2—3 - tägigem Stehen an der Luft sich vollständig entfärbten, was auf ihre grosse Oxydierbarkeit schliessen lässt.

Es wurde versucht im Bromderivat des Xanthophylls die Bromatome reduktiv abzuspalten. 0,1 g des bromhaltigen Xanthophyll - Umsetzungsproduktes wurde in einer Mischung von 10 ccm Benzol und 100 ccm Alkohol gelöst und mit 3 g Zink 6 Stunden lang in Stickstoffatmosphäre unter Rückfluss gekocht, wobei die tiefrote Farbe der Lösung keine Veränderung erlitt. Die Lösung wurde abfiltriert und zur Trockene eingedampft. Das Farbstoffgemisch zeigte denselben Bromgehalt wie vor dem Reduktionsversuch.

Zusammenfassung.

1. Es wurde Xanthophyll aus Brennesseln, Gras und Luzerne hergestellt, seine Schmelzpunkte und spez. Drehungen bestimmt. Das Blattxanthophyll wurde katalytisch mit Platinoxyd hydriert und die Drehwerte des Perhydro-xanthophylls gemessen, wobei die spez. Drehungen von—11,8° bis—18° erhalten wurden. Aus den Messungen wird geschlossen, dass die spez. Drehung des Perhydro-blattxanthophylls von dem Hydrierungsverlauf abhängig ist.

2. Es werden die experimentellen Ergebnisse zur Frage nach der Einheitlichkeit des Xanthophylls zusammengestellt und erörtert. Es wird der Ueberzeugung Ausdruck gegeben, dass die gegenwärtig erzielten Untersuchungsresultate für die Einheitlichkeit des Xanthophylls sprechen.

3. Es wurde Zeaxanthin aus Physalien hergestellt, katalytisch hydriert, im Perhydro-zeaxanthin die Hydroxylgruppen gegen Brom ersetzt, und im Bromderivat die Bromatome reduktiv abgespalten wobei ein optisch inaktiver Kohlenwasserstoff erhalten wurde. Da unter gleichen Bedingungen Xanthophyll einen optisch aktiven Kohlenwasserstoff ergibt, und die Verschiebungen der Absorptionbanden zwischen α-Carotin und Blattxanthophyll einerseits und β-Carotin und Zeaxanthin anderseits gleich gross sind, wird geschlossen, dass Zeaxanthin aus Physalis ein Derivat des β-Carotins ist.

4. Es wurde Perhydro - xanthophyll mittels Chromsäure zu Diketon oxydiert, aus welchem ein kristallisierendes Di - semicarbazon isoliert werden konnte. Hiermit wird der Beweis geliefert, dass Xanthophyll 2 sekundäre alkoholische OH-Gruppen enthält. Die Oxydation des Perhydro - xanthophylls zum Diketon wurde auch auf dem Wege der Dehydrierung mittels Kupferbronze durchgeführt.

5. Es wurden Xanthophyll und Zeaxanthin mit p - Nitro - benzoylchlorid verestert, und die Ester dem Ozonabbau unterworfen, wobei sich p - Nitro - benzoesäure abspaltet.

6. Durch Einwirkung von Phosphortribromid auf Zeaxanthin bzw. Xanthophyll sind Mischungen von Umsatzprodukten erhalten worden, die in Dosen von ca. 20 γ gute Zuwachswirkung zeigen.Damit sind Substanzen mit Vitamin - A - Wirkung aus einem in dieser Hinsicht physiologisch inaktiven Material zum ersten Mal künstlich hergestellt.

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Zürich in den Jahren 1931—33 unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Paul Karrer ausgeführt. *Herrn Prof. Dr. P. Karrer* schulde ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für sein stets entgegengebrachtes lebhaftes Interese, sowie für die bereitwillige Ueberlassung der Institutsmittel und von wertvollen chemischen Präparaten tiefsten und herzlichsten Dank. *Hern Prof. Dr. H. v. Euler — Stockholm* habe ich für die physiologische Prüfung meiner Präparate aufrichtigen Dank auszusprechen. Warmer Dank gebührt auch *Herrn Dr. Ing. W. Fröwis* — Zürich, der mich mit den Methoden der Mikroanalyse vertraut gemacht hat. Schliesslich liegt mir die angenehme Pflicht ob, der Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät der Litauischen Universität Vytautas des Grossen zu Kaunas für die Vermittlung des mir gewährten staatlichen Stipendiums zu danken.

Santrauka.

1. Izoliuotas ksantofilas iš dilgėlių, žolės ir liucernos; nustatyta jojo lydymosi temperatūra ir specifinis sukimas. Gaivinant katalitiškai, Adams'o būdu, lapų ksantofilą (iš dilgėlių, žolės ir liucernos) pagamintas perhidro-ksantofilas, kuris rodo šitokį specifinį sukimą: iš liucernos — 18°, iš žolės — 14° ir iš dilgėlių nuo — 11,8° iki — 18°. Iš čia daroma išvada, kad lapų perhidro-ksantofilo specifinis sukimas nepareina nuo ksantofilo kilmės, bet nuo gaivinimo eigos. Pastebėti perhidro-ksantofilo specifinio sukimo skirtumai gali būti aiškinami tik stereoizomerų susidarymu gaivinimo reakcijos metu.

2. Patiekiami eksperimentiniai duomenys apie ksantofilo vientisumą ir prieinama išvados, kad iki pastarųjų dienų pasiektieji tyrinėjimo rezultatai duoda pagrindo manyti ksantofilą esant vientisą junginį.

3. Iš fizalieno pagamintas zeaksantinas gaivinamas katalitiškai į perhidro-zeaksantiną, kurio hidroksilo grupės pakeičiamos bromu. Iš bromo derivato gaivinimu atskėlus bromo atomus, gautas optiškai neaktyvus angliavandenilis, verdąs 226—229°, esant 0,06 mm. slėgimui. Gautojo angliavandenilio analizai nevisiškai atatinka formulę $C_{40}H_{78}$: anglies nuošimtis truputį perdidelis, o vandenilio truputį permažas. Nors gautasis angliavandenilis nesiduoda gaivinamas ir ūmai negaivina kalio permanganato, tačiau paveiktas tetranitrometanu nusidažo oranžine spalva, iš ko galima spręsti kad pagamintojo angliavandenilio esama nevisiškai sotaus.

Turint galvoje, kad tomis pačiomis sąlygomis *R. Nilson'o ir P. Karrer'io* iš dilgėlių ksantofilo pagamintas angliavandenilis $C_{40}H_{78}$ yra optiškai aktyvus ir kad tarp α-karotino ir lapų ksantofilo iš vienos pusės, β-karotino ir zeaksantino iš kitos pusės, absorbcijos bruožų pastumos yra praktiškai lygios,

prieinama išvadų, kad zeaksantino (iš fizalieno) esama β -karotino derivato.

4. Perhidro - ksantofilas suoksidintas chromo rūgštimi į diketoną, kurį veikiant semikarbazidu, pagamintas perhidroksantofilo-disemikarbazonas ir tuo būdu įrodyta, kad ksantofile esama dviejų antrinių alkoholinių OH - grupių.

5. Pagaminti p. - nitro - benzoinės rūgšties ksantofilo ir zeaksantino esterai. Ozoninant šiuos esterus pastebėta p. - nitro - benzoinę rūgštį atskylant.

6. Veikiant zeaksantiną ir ksantofilą fosforo tribromidu pagaminti zeaksantino ir ksantofilo darinių mišiniai, kurie dozose apie 20 γ rodo vitamino —A augimo veikimą. Tuo būdu, iš fiziologiniai neaktyvių medžiagų (t. y. nerodančių vitamino—A veikimo) pirmą kartą pavyko laboratorijoje pagaminti A—vitaminiškai veikiančias medžiagas.

N. Šapiro.

Benzilo rūgšties persigrupavimas, jo esmė ir jo aiškinimai

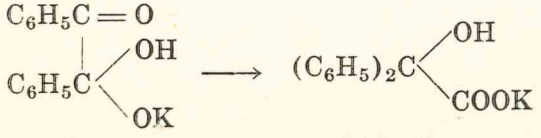
DIE BENZILSAEURE - UMLAGERUNG, IHR WESEN UND IHRE ERKLAERUNGEN

Benzilo rūgšties persigrupavimas, jo esmė ir jo aiškinimai.

Kaip žinoma, daugelis aromatinių 1 - 2 - diketonų šarmų poveikiu persigrupuoja į oksi-acto rūgšties darinius. Šią reakciją pirmą kartą nustatė Liebig'as, dirbdamas su benzilu, ir todėl ši reakcija pavadinta „benzilo rūgšties persigrupavimu".

Šitam reiškiniui išaiškinti buvo sudaryta gana daug teorijų, bet nei viena iš jų, kaip matysime toliau, neišlaiko griežtesnės kritikos.

Taip Hoogewerff'as ir Dorp'as[1]) yra tos nuomonės, kad prie benzilo rūgšties persigrupavimo iš pradžios iš vienos benzilo ir vienos KOH molekulų pasidaro mažai tepastovus darinys (I), kuris persigrupuoja į benzilo rūgštį (II) pagal schemą:



I II

Iš tikrųjų vėliau Scheuing'ui[2]), Schönberg'ui[3]) ir Evans'ui ir Dehn'ui[4]) pasisekė izoliuoti adicijos produktas iš 1 mol. benzilo ir 1 mol. KOH, kurį jie taip pat vaizduoja formule (I). Bet jie neturi šitai formulei jokių įrodymų ir dėl to visas suminėtasis benzilo rūgšties persigrupavimo aiškinimas yra grynai hipotetinis.

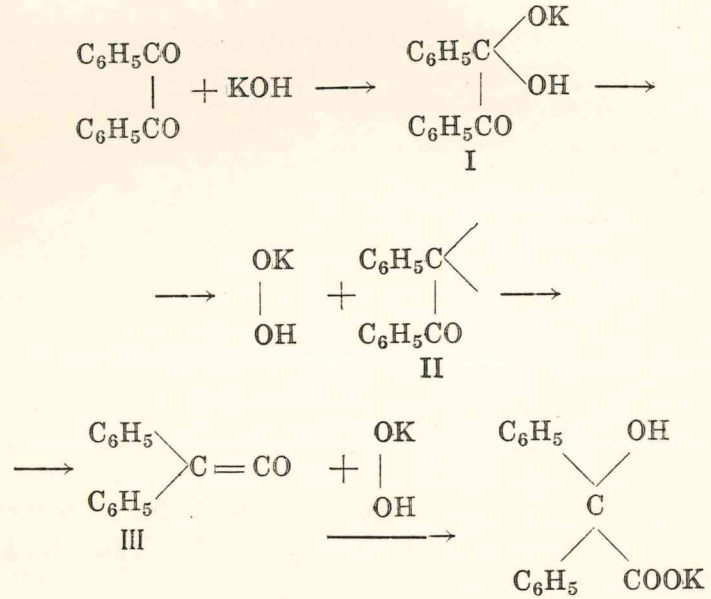
Kitos nuomonės buvo Nef'as[5]), bet kadangi jo aiškinimas nesuderinamas su faktais, jis dabar jokių šalininkų neturi.

---

[1]) Rec. 9, *225*.
[2]) B. 56, *252*.
[3]) B. 56, *1638*.
[4]) Jour. Amer. Chem. Soc. 52, *253*.
[5]) A. 298, *327*.

Erlenmeyer'o jun.[1]) ir Staudinger'o ir Binkert'o[2]) pažiūra, kad benzilo rūgšties persigrupavimas vyksta lygiai taip, kaip pinakono persigrupavimas į pinakoliną, taip pat nepateisinama, ir štai kodėl: pagal šitą pažiūrą minėtieji autoriai tvirtina, kad benzilui persigrupuojant į benzilo rūgštį prie 1 mol. benzilo iš pradžių prisijungia *2 mol.* KOH (arba HOH), tuo tarpu iš bandymų išeina, kad produktas iš 1 mol. benzilo ir *1 mol.* KOH kiekybiškai persigrupuoja į benzilo rūgštį[3]).

Geriausiai pamatuotu laikoma Schröter'o[4]) aiškinimas, kuris taip atrodo: iš pradžios pasidaro benzilo monokalio adicijos produktas (I), kuris skyla į kalio - peroksid - hydratą ir nesočią molekulę (II), kuri stengdamosi pasotinti valentingumus, persigrupuoja į difenilį keteną (III), kuris tada susijungia su esančiu kalio peroksid-hydratu į benzilo rūgštį, pagal schemą:



Pagal šitą aiškinimą difenilis ketenas turėtų labai lengvai susijungti su vandenilio superoksidu į benzilo rūgštį, bet iš tik-

---

[1]) A. 316, *83*.

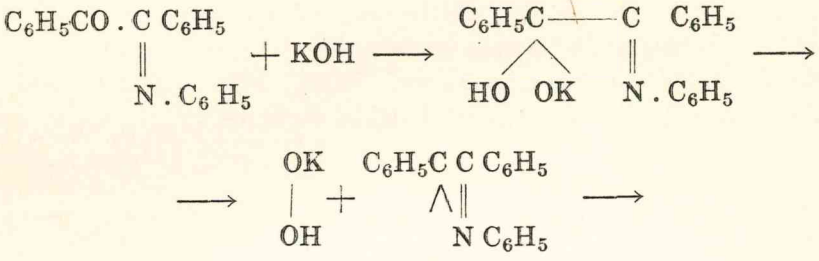
[2]) Helv. Chim. Act. 5, *703*.

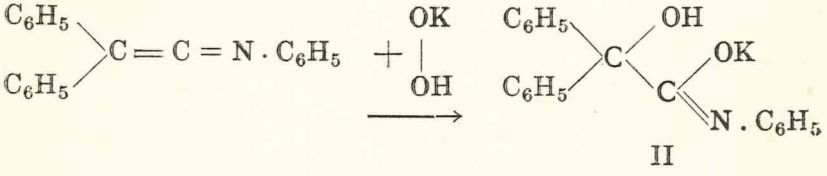
[3]) Žiūr. viršuj minėtus Scheuing'o Schönberg'o ie Evans'o ir Dehn'o darbus.

[4]) B. 42, *2344*.

rųjų jis to nedaro, kaip nustatė Nicolet'as ir Polc'as[1]). Iš mano atliktų bandymų išeina, kad difenilis ketenas, natrio superoksido veikiamas taip pat neduoda benzilo rūgšties.

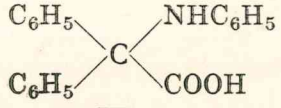
Geriausiai kalba prieš Schröter'o teoriją benzilo - monoanilo (I) elgesys, jam persigrupuojant. Pagal Schröter'ą turėtum čia analogingai prileisti sekančią schemą:





II

Tokiu būdu rezultate turėtų pasidaryti difenilo - oksi - fenilimido acto rūgšties (II). Iš tikrųjų gi Reddelien ir Danilof'as[2]) gavo prie minėto persigrupavimo difenilo - anilino - acto rūgštį (III)



III

Apie kitus Schönberg'o[3]), Lachman'o[4]) ir Scheuing'o[5]) pareikštus benzilo rūgšties persigrupavimo aiškinimus ir jų kritiką smulkiau išdėstyta vokiškame tekste.

Visoms minėtoms teorijoms galima (be viršuj ir vokiškame tekste smulkiau pasakyto) dar prikišti, kad pagal jas visai neaišku, kodėl būtent, tik junginiai turintieji *2 kaimy-*

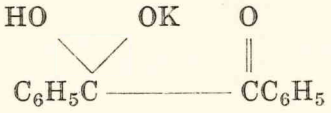
---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 43, *935.*
[2]) B. 54, *3133.*
[3]) B. 56, *1638.*
[4]) Jour. Amer. Chem. Soc. 44, *337.*
[5]) B. 57, *1964.*

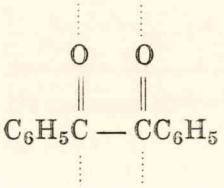
ninės CO - grupės (arba CO - ir C = N - grupės kaimyninėj padėtyj) duoda benzilo rūgšties persigrupavimo reakciją.

Todėl aš čia paduodu naują benzilo rūgšties persigrupavimo aiškinimą, kuris neturi savyje viršuj nagrinėtų aiškinimų trūkumų.

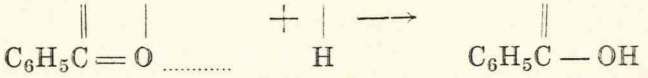
Kaip viršuj matėme, minėtieji autoriai yra tos nuomonės, kad pirmiau prisijungia KOH prie *vienos* CO - grupės, ir eksperimentaliai iš tikrųjų įrodyta, kad 1 mol. benzilo pilnam persigrupavimui užtenka 1 mol. KOH. Prie to visi vienbalsiai tam prijungimo produktui teikia formulę



Bet toks prileidimas man atrodo keistas. Benzilas vaizduoja savimi konjuguotų dvilinkų jungčių sistemą



Abiejų kaimyninių C - atomų partialiniai valentingumai susijungia į vieną t. v. neaktingą jungtį, ir tokiu būdu lieka laisvi partialiniai valentingumai prie abiejų O - atomų. Tam atatinkamai, benzilas prijungia jam gaivinantis, kaip Thiele[1]) eksperimentaliai įrodė, 2 H prie *abiejų* O - atomų ir dvilinka jungtis persimeta į vidų ir pasidaro stilbenodiolis;



Taip pat prisijungiant 2 mol. K prie 1 mol. benzilo pasidaro, pagal Staudinger'ą ir Binkert'ą[2]), stilbenodiolio dikalio druska tokios formulės

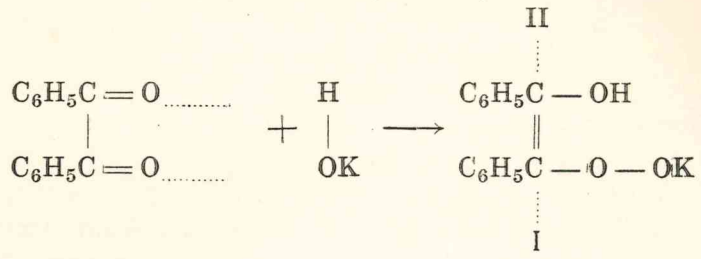
---

[1]) A. 306, *142*.

[2]) Helv. Chim. Act. 5, *705*.

$$C_6H_5C - OK$$
$$\|$$
$$C_6H_5C - OK$$

Todėl aš ir prileidžiu, kad taip pat KOH prisijungimas prie benzilo eina pagal sekančią schemą:



Tokiu būdu prijungimo produktas vaizduoja savimi iš vienos pusės nesotų darinį su partialiniais valentingumais, kuris iš kitos pusės yra peroksidas. Tame darinyje stiprėja O ryšis prie C - atomo I ir silpnėja dvilinka jungtis, dėl ko laisvo valentingumo dalyvavimas C - atome II vis didėja, tuo tarpu kai fenilo ryšis su C - atomu I vis labiau silpnėja, pagaliau nustumiamas į C - atomą II ir veda prie benzilo rūgšties[1]):

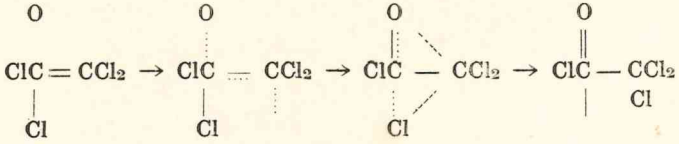
---

[1]) Panašiai mėgina Biltz'as, B. 54, *2441*, išaiškinti reakciją:

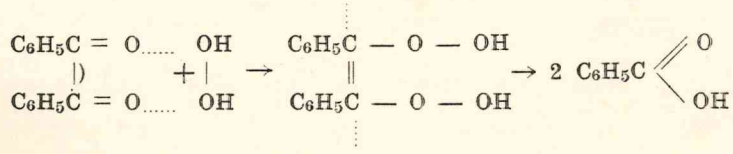
$$CCl_2{=}CCl_2 + O \longrightarrow ClC - CCl_3$$
$$\|$$
$$O$$

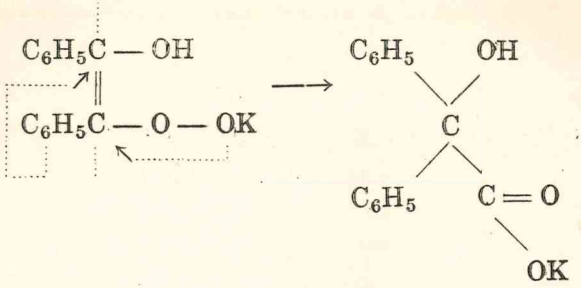
tetrachloretilenas — trichlor-acetilo-chloridas

tokios schemos pagalba:

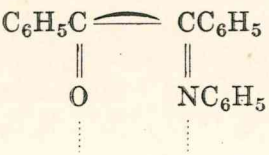


Analogingai įsivaizduoju o-diketonų skaldymo eigą į karbonines rūgštis su vandenilio superoksidu ledinėje acto rūgštyje, pagal Holleman'o Rec. 23, *170* (1904), įvestą metodą. Ir čia, sulig mano nuomone, įvyksta prisijungimas prie abiejų CO—grupių, paskui darinio suskaldymas, pasidarusiam nesočiam peroksidui persigrupuojant:

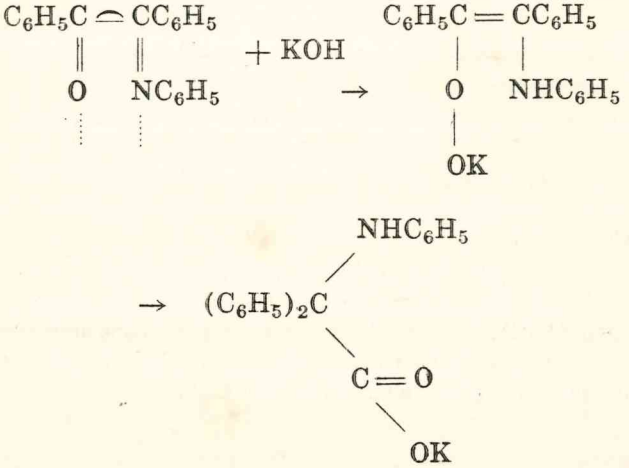




Šiuo mano aiškinimu labai paprastai galima vaizduotis difenilo - anilino - acto rūgšties pasidarymas, veikiant benzilanilą KOH, kuris pagal kitus anksčiau minėtus aiškinimo mėginimus negalima išaiškinti, kaip jau buvo anksčiau išvesta. Analogingai benzilui, benzil - anilas atvaizduoja savimi konjuguotų dvilinkų jungčių sistemą, su laisvais partialiniais valentingumais prie O ir N:



Ir čia taip pat įvyksta iš pradžios KOH elementų prisijungimas ir paskui seka persigrupavimas, lygiai kaip prie benzilo, pagal sekančią schemą:



ir taip veda prie difenilo - anilino - acto rūgšties pasidarymo.

Iš mano virš minėto benzilo rūgšties persigrupavimo interpretavimo paaiškėja ir ta aplinkybė, kodėl, būtent, junginiai su 2 *kaimyninėmis* CO - grupėmis, arba viena CO - ir C = N - grupe kaimyninėj padėtyje, duoda kalbamąjį benzilo rūgšties persigrupavimą: visais tais atsistikimais mes turim reikalą su tokiais dariniais, kuriuose prie O—atomų (arba O - ir N- atomų) randasi *laisvi* partialiniai valentingumai.

Aš dar noriu apsistoti ties vienu reiškiniu, kuris dažnai lydi benzilo rūgšties persigrupavimą, būtent ties benzoinės rūgšties pasidarymu. Kaip žinoma, gaunasi kartu su benzilo rūgštimi įvairūs benzoinės rūgšties kiekiai, ir, tam tikromis aplinkybėmis esant, jos pasigamina kaipo vyraujančio ir kartais net kaipo vienintelio produkto. Schönberg'ui ir Keller'ui[1]) pavyko, dirbant, be oro ir žemoje temperatūroje, praktiškai išvengti benzoinės rūgšties pasidarymo. Remiantis tuo jie pareiškia nuomonę, kad benzoinės rūgšties pasidaro oro deguonies oksidacijos dėka, pagal lygtį:

$$C_6H_5CO \,.\, COC_6H_5 + H_2O + O \rightarrow 2\, C_6H_5COOH$$

Bet benzilas yra gan atsparus oksidacijos veiksmams ir nesiduoda, pavyzdžiui oksidinimui net ir konc. azoto rūgštimi. Iš kitos pusės, minėti autoriai neįrodė priešingo bandymo tikrumo, būtent, kad prie tokių pat, jų parinktų sąlygų, bet tik *oro poveikiu*, pasidaro benzoinė rūgštis. Iš tikrųjų gi įrodė Lachman'as[2]), kad prie sąlygų, parinktų Schönberg'o ir Keller'o, benzoinės rūgšties kiekis yra *tas pats*, vis vien ar dirbama oro poveikiu ar be jo. Minėtas Schönberg'o ir Keller'o gautas rezultatas pareina, kaip manau, daugiau nuo žemos temperatūros ir parinktų sąlygų, o *ne* dėl oro deguonies nedalyvavimo. Iš tikrųjų iš 4—4'—dibromo benzilo *šildant* gaunasi *ne* atatinkama benzilo rūgštis; pastarosios pasidaro mišiniui bestovint *paprastoj* temperatūroje.

Aš esu tos nuomonės, kad benzoinė rūgštis, kuri beveik visada gaunama kiekiais vykstant benzilo rūgšties persigrupavimui, gaunasi kitos reakcijos rezultate, būtent, benzilo skilimo KOH pagalba į benzaldehidą ir benzoinę rūgštį. Toks skilimas ir buvo iš tikrųjų dažnai pastebėtas, kaip matyti iš

---

[1]) B. 56, *1638*.

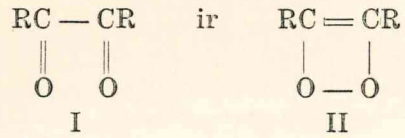
[2]) Jour. Amer. Chem. Soc. 46, *780*.

sekančio mano drauge su Valdšteinu atlikto bandymo (apie kurį plačiau kalba bus kitoj vietoj) ir kitų autorių žemiau aprašytų bandymų.

Būtent, kada mes virinom $6^1/_2$ val. 10 gr. benzilo su 10 gr. KOH 100 cm^3 vandens su atvirkščiu šaldikliu, tai žymiai kvėpėjo benzaldehidu, kuris, mažais kiekiais persidavė ir su vandens garais, ir buvo idenfikuotas kaipo azinas. Šarmingas tirpalas buvo filtruotas ir parukštinus davė 9 gr. benzoinės rūgšties, bet benzilo rūgšties nebuvo nei pėdsakų.

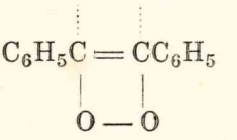
Toliau apie benzoinės rūgšties ir benzaldehido sudarymą iš benzilo žiūr. Evanš'as ir Dhen'as[1]), Ciamician'as ir Silber'as[2]), Porter'as, Ramsperger'as ir Stell'as[3]).

Aš manau, kad benzilo skilimą į benzaldehidą ir benzoinę rūgštį arba jos esterą, galima paremti tuo, kad benzilas, lygiai kaip kiti 1 - 2 - diketonai, gali reaguoti pagal 2 formas, būtent ketono (I) — ir superoksido (II) formą:



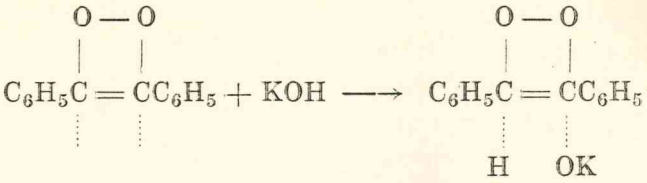
I ir II

kas pagal Schönberg'o samprotavimus[4]) yra visai įmanoma. Jegu egzistuoja ketono forma, tai turime reikalo su CO dvilinkų jungčių konjuguota sistema, su laisvais partialiniais valentingumais prie abiejų O - atomų, taip kad prie *O - atomų* įvyksta prijungimas ir veda, kaip anksčiau išvesta, prie benzilo rūgšties pasidarymo. Jeigu egzistuoja superoksido forma, tai mes turim reikalo su C - C dvilinka jungtimi, su laisvais partialiniais valentingumais prie abiejų C - atomų:

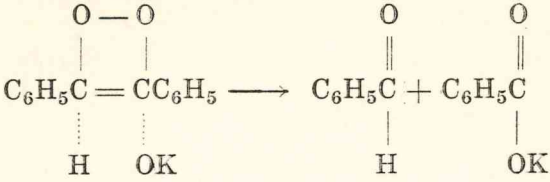


Jeigu įvyksta prijungimas, tai jis vyksta dėl esančių laisvų partialinų valentingumų prie *C - atomų*, sujungtų dvilinka jungtimi:

[1]) Jour. Amer. Chem. Soc. 52, *253*.
[2]) B. 36, *1578*.
[3]) Jour. Amer. Chem. Soc. 45, *7827*.
[4]) B. 55, *1174*.



Tame adicijos junginyje KOH elementai sunaudoja vis daugiau ir daugiau valentingumo ir pereina, sistemai sprogstant, į normalų chemiško valentingumo ryšį:



Suprantama, kad paprastomis sąlygomis atliekant benzilo rūgšties persigrupavimą daugiausia galima gauti tik benzoinės rūgšties, o ne benzaldehido, kuris turėtų gautis pagal ką tik suminėtą lygtį, nes šarminiame tirpale jis ypač lengvai oksidinasi ir nesiduoda susekamas.

Iš tikrųjų bespalvis fenetilas, kuris pagal Schönberg'ą egzistuoja, tur būt, superoksido formoj, paprastomis benzilo rūgšties persigrupavimo sąlygomis, duoda *ne* atatinkamą fenetilo rūgštį, o beveik išimtinai p - etoksi - benzoinę rūgštį[1]). Taip pat m—m'—dinitro—benzilas, kuris su KOH arba NaOH nepersigrupuoja į atatinkamą benzilo rūgštį, duoda, virinant vandeniniame tirpale su silpnai šarminiu sidabro oksidu ir praleidžiant stiprią oro srovę, m—nitrobenzoinės rūgšties sidabro druska[2]). 2—2'—dimetilio—benzilas duoda, paprastomis benzilo rūgšties persigrupavimo sąlygoms esant, ne laukiamą benzilo rūgštį, bet salicilo rūgštį[3]). Ir piperilas davė ne piperilo, bet piperonilo rūgštį[4]).

Tas nepasisekimas, minėtus o - diketonus pergrupuoti į atatinkamas benzilo rūgštis, gali būti paaiškintas taip, kad bandymai taikomose sąlygose kalbamieji diketonai egzistuoja, ar bent vyrauja, superoksido formoj.

[1]) B. 56, *1638.*
[2]) A. 389, *236.*
[3]) Soc. 91, *541.*
[4]) A. 308,*12;* Soc. 59,*164.*

Panašiai aukščiau minėtiems skilimams benzilas suskyla, KCN veikiamas, į benzaldehidą ir benzoinę rūgštį (arba jos esterą), kaip nustatė Jourdan[1]). Panašiai veikia pagal Michael'į[2]) HCN in statu nascendi paprastoje temperatūroje, ir hidrocianidas vandenyje aukštesnėje temperatūroje į alkoholinį benzilo tirpalą. Tik čia vyksta benzilo skilimas į benzaldehidą ir benzoinę rūgštį (ar jos esterą), kaip Lachman'as[3]) rado, daug lėčiau negu su KCN.

Lachman'as išreiškia viršuje aprašytąjį benzilo skilimą KCN pagalba tokia schema:

$$C_6H_5CO \,.\, COC_6H_5 + KCN + H_2O \rightarrow$$
$$C_6H_5COCN + C_6H_5CHO + KOH$$

Ta reakcija palaipsniui vyksta taip, kad iš pradžios iš KCN ir vandens pasigamino HCN, o šitas prisijungia prie vieno karbonilo, benzilo cianhidrinui pasidarant:

$$C_6H_5CO \,.\, COC_6H_5 + HCN \rightarrow C_6H_5C(=O)(OH)-CC_6H_5(CN)$$

Pastarasis skyla tada į benzaldehidą ir benzoilo cianidą:

$$C_6H_5C(=O)(OH)-CC_6H_5(CN) \rightarrow C_6H_5CHO + C_6H_5COCN$$

o pasigaminęs benzilo cianidas reaguoja su alkoholiu, šarmų poveikiu, kaip Lachman'as eksperimentu galėjo įrodyti, ir pasigamina benzoinės rūgšties etilo estero ir KCN, pagal šią schemą:

$$C_6H_5COCN + C_6H_5OH + KOH \rightarrow C_6H_5COOC_2H_5 +$$
$$+ KCN + H_2O \,.$$

Taip aiškinant mes turime prileisti persikėlimą OH - grupės H atomo į kaimyninį C atomą, kas, mano nuomone, yra visai neįmanoma. Toliau išeina pagal Lachman'ą, kad KCN tik tiek tereaguoja, kiek jis dėl hidrolizės duoda HCN. Tam atatinkamai turėtų laisvas hidrocianidas reaguoti mažiausiai tiek pat, jeigu ne daug geriau. Iš tikrųjų gi veikia HCN nepalyginamai lėčiau.

[1]) B. 16, *658.*

[2]) Jour. Amer. Chem. Soc. 7, *190.*

[3]) Jour. Amer. Chem. Soc. 45, *1522.*

Aš esu tos nuomonės, jog KCN nereikia priskirti jokio *specifinio* veikimo, o veikia jisai tik kaip šarminė druska. KCN veikimas yra šarmo veikimas, dėl kurio benzilas suskyla į benzaldehidą ir benzoinę rūgštį. Tik KCN arba CN - ionai palengvina superoksido formos pasidarymą, dėl ko skilimas į benzaldehidą ir benzoinę rūgštį ypač lengvai vyksta.

Kad tam tikros druskos čia gali turėti reikšmės, aš įsitikinau veikdamas šarminėmis druskomis vandeninį benzilo tirpalą, daug valandų jį virindamas. Taip antai su kalio silikatu ir K_3PO_4 pasidarė beveik gryna benzilo rūgštis, tuo tarpu kalio boraksu pasidarė benzoinės rūgšties truputis, bet benzilo rūgšties nei pėdsakų.

Kad KCN veikimą reikia priskirti jo šarminei reakcijai seka, kaip aš manau, iš tos aplinkybės, kad virinant benzilą su vandenine sidabro oksido suspensija daug valandų, jis duoda benzaldehidą ir benzoinės rūgšties sidabro druską[1]). Ir Biehringer'is[2]) teisingai priskiria šį sidabro oksido veikimą jo silpnai šarminei reakcijai.

Ir laisvas hidrocianidas veikia, kaip Jourdan'as[3]) mano, į benzilą, net virinant jį alkoholio arba vandens tirpale, tik tada, kada jis skyla ir pasigamina amoniakas; tokiu būdu jis veikia kaipo silpnas šarmas.

Persigrupavimai į benzilo rūgštis yra dažnai charakteringo nudažymo lydomi. Taip antai jau Liebig'as pastebėjo, kad benzilo rūgšties persigrupavimui vykstant su alkoholiniu kalio šarmu, gaunasi violetinis nudažymas. Kiti o - diketonai duoda panašius nudažymus. Pavyzdžiui kuminilas duoda pilkai - juodą nudažymą, kuris suplakant pranyksta[4]). Benzilo - o - karboninei rūgščiai persigrupuojant, gaunasi praeinanti raudona spalva[5]); diftalilo rūgščiai persigrupuojant — taipogi praeinanti raudona spalva[6]). Pagal Bamberger'ą[7]) bendrai visi junginiai su kaimyninėmis CO - grupėmis alko-

[1]) Klinger ir Martinoff, A. 381, *237*.
[2]) A. 391, *309*.
[3]) B. 16, *658*.
[4]) Bösler, B. 14, *325*.
[5]) Graebe ir Juillard, B. 21, *2003*.
[6]) A. 242, *232*.
[7]) B. 18, *865*.

holiniame tirpale duoda su KOH lašu, stengiantis kiek galima, kad oras neprieitų, tamsias spalvas, kurios plakant su oru vėl pranyksta.

Spalvos, kurių pasidaro benzilo persigrupavimui vykstant, privedė prie minties, kad jos kokiu tai būdu surištos su persigrupavimo reakcija. Hantzsch'ui ir Glower'ui[1]) pavyko spalvotą medžiagą, pasidariusią benzilui persigrupuojant, izoliuoti ir pasirodė, kad tai buvo benzilo aldolis,

$$C_6H_5C(OH)COC_6H_5$$
$$|$$
$$C_6H_4COCOC_6H_5$$

kuris *nėra* tarpinis produktas benzilo rūgšties persigrupavime.

Reikia nurodyti į tą aplinkybę (kaip viršuj jau buvo pastebėta), kad spalvos, kurių atsiranda persigrupavimui vykstant, pas kai kuriuos benzilus turi laikiną pobūdį. Paprasto benzilo persigrupavimui vykstant tam tikromis sąlygomis, pasirodo taip pat praeinantis nusidažymas. Būtent kada aš sausai kaitinau 1 dalies benzilo ir 2 dalių KOH mišinį, tai pasirodė tamsi spalva, kuri greitai pranyko CO_2 - atmosferoj. Pridėjus pastarajam mišiniui piridino kambario temperatūroj, pasirodė praeinantis nusidažymas. Kada aš pridėjau į benzilo ir KOH mišinį benzaldehido, tai tuoj pasirodė tamsiai - mėlyna spalva, kuri labai greit pranyko. Tą laikiną gyliai - mėlyną spalvą, pridėjus benzaldehido, pastebėjau dirbdamas ir N_2 - atmosferoj ir ledo - NaCl - mišinyje. Pridėjus acetaldehido taip pat pastebėjau laikiną tamsiai—mėlyną spalvą.

Visais tais atsitikimais spalva laikėsi trumpą laiką ir pranyko, ypač greit nyko plakant. Bet ta praeinanti spalva negali būti identiška su virš minėtu nusidažymu, kuris kyla iš Hantzsch'o ir Glower'o izoliuoto benzilo aldolio.

Aš esu kaip tik tos nuomonės, kad tas *laikinos* spalvos pasirodymas yra surištas su persigrupavimu.

Tą reiškinį galima suderinti su laikinai pasidarančiu stilbendiolio dariniu, kaip aš prileidžiau mano benzilo rūgšties persigrupavimo aiškinime, kadangi tie produktai yra iš tikrųjų spalvoti[2]).

[1]) B. 40, *1519*.

[2]) Palyg. Staudinger'ą ir Binkert'ą, Helv. Chim. Act. 5, *703*.

Die Benzilsäure-Umlagerung, ihr Wesen und ihre Erklärungen.

Vorwort.

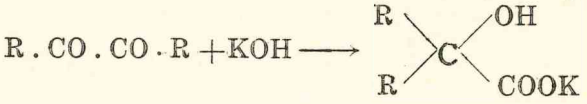
In seiner Mitteilung über die Benzilsäure schrieb deren Entdecker J. v. Liebig im Jahre 1838 folgende Zeilen:

> „Es ist hier der Ort nicht, an diese Analyse (d. h. der Benzilsäure) Betrachtungen über diese Säure anzuknüpfen, ihre Bildung ist vielmehr zu einfach, als dass eine Theorie darüber sich nicht jeder Chemiker selbst aufstellen könnte". (A. 25,*29*).

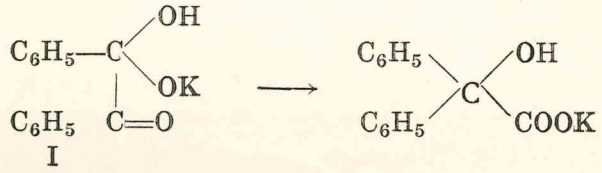
Ganz im Gegensatz zu diesem Ausspruche Liebigs erwies sich die Bildung von Benzilsäure aus Benzil vermittelst Alkalien keineswegs als so einfach. Vielmehr gab diese Umlagerung, die ausser dem Benzil noch eine ganze Anzahl von o-Diketonen sowie o-Chinonen eingehen, vielfach Anlass zum eifrigen Studium und zur Aufstellung vieler Theorien zu ihrer Erklärung.

In der nachstehenden Abhandlung wird das auf diesem Gebiete gesammelte Material nebst eigenen Versuchen wiedergegeben, sowie die verschiedenen Erklärungstheorien einer kritischen Behandlung unterzogen und eine eigene neue Erklärung gegeben, die durch die Tatsachen bekräftigt wird.

Die Benzilsäure-Umlagerung besteht bekanntlich darin, dass das betreffende Benzil unter der Einwirkung von Alkalien in eine substituierte Oxyessigsäure übergehrt, nach dem Schema:

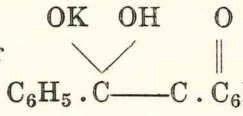


Die erste Theorie zur Erklärung dieser Umlagerung stellten Hoogewerff und Dorp[1]) auf. Genannte Autoren nehmen zuerst eine Addition von 1 Mol. KOH an die eine Carbonylgruppe an, unter Bildung des wenig stabilen Gebildes (I), das sich in Benzilsäure umlagert:



I

Tatsächlich is es später Scheuing[2]) und Schönberg[3]) gelungen, bei niederer Temperatur ein Additionsprodukt von 1 Mol. KOH mit 1 Mol. Benzil zu erhalten, das sich leicht in Benzilsäure umlagert. Schönberg schreibt dem von ihm erhaltenen Additionsprodukt die Struktur



zu, wofür er aber keine Beweise hat. Auch Evans und Dehn[4]) isolierten ein Anlagerungsprodukt aus 1 Mol. Benzil und 1 Mol. KOH, das sie analysierten, und das sich sehr leicht in Benzilsäure umlagert.

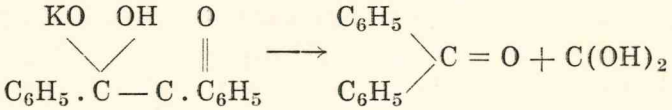
Mit der Auffindung des Additionsproduktes von 1 Mol. Benzil und 1 Mol. KOH ist die Annahme von Hoogewerff und Dorp noch keineswegs erwiesen. Die Formulierung ihres Anlagerungsproduktes bleibt nach wie vor hypothetischer Natur, da die Konstitution des von Scheuing, Schönberg, Evans

---

[1]) Rec. 9 *225* (1890)
[2]) B. 56 *252*.
[3]) B. 56 *1638*.
[4]) Jour. Amer. Chem. Soc. 52, *253* (1930).

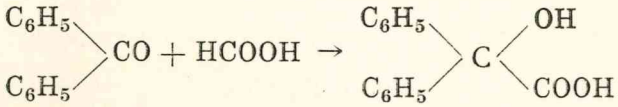
und Dehn isolierten Additionspruduktes nicht aufgeklärt ist. Hoogewerff und Dorp geben auch den Grund nicht an, *warum* sich das von ihnen angenommene Additionsprodukt zu Benzilsäure umlagern soll.

Deutlicher äussert sich über dieses Problem einige Jahre später Nef[1]). Auch er nimmt zunächst eine Anlagerung von 1 Mol. KOH an das 1 Mol. Benzil, unter Bildung von Benzilmonokaliumhydrat an. Dieses letztere ist aber nicht beständig und zerfällt in Benzophenon und in das sehr wenig beständige Dioxymethylen:



Nun lagert sich das Dioxymethylen in Ameisensäure um:

die dann mit dem Benzophenon zu Benzilsäure sich vereinigt:



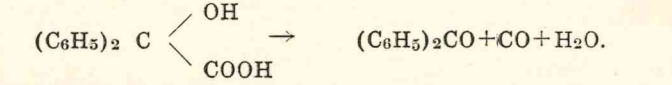
Es ist aber nicht einzusehen, wieso eine Spaltung der C - C - Bindung so leicht eintreten könnte und noch dazu zum hypothetischen Dioxymethylen. Andererseits müsste man ja nach Nef's Erklärung aus Benzophenon und Ameisensäure Benzilsäure erhalten können. Das trifft aber *nicht* zu, wie Nef später[2]) zugeben musste.

Durch die misslungenen Versuche, aus Benzophenon und Ameisensäure bzw. Kaliumformiat Benzilsäure zu gewinnen,

---

[1]) A. 298 *327* (1897).

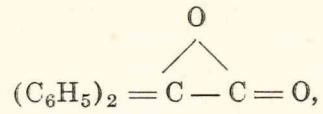
[2]) A. 335 *272* (1904). Klinger und Staudke, B. 22 *1213*, ist es zwar gelungen aus der fertigen Benzilsäure beim Erhitzen auf 180°, und Lachman, Jour. Amer. Chem. Soc. 44 *335*, — bei tagelangem Erhitzen in Wasser, Benzophenon und CO zu erhalten, nach der Gleichung:



Das gebildete CO rührt aber, wie Lachman zeigen konnte, *nicht* von der Ameisensäure her. Diese Befunde sagen also nichts für die Nef'sche Erklärungsweise aus.

sah sich Nef[1]) gezwungen, seine frühere Theorie zu „modifizieren", und behauptete nun, das Benzil dissoziiere zunächst in $OC =$ und $O—C(C_6H_5)_2$, also in Produkte mit freien Valenzen.

Diese Spaltprodukte vereinigen sich zunächst zu

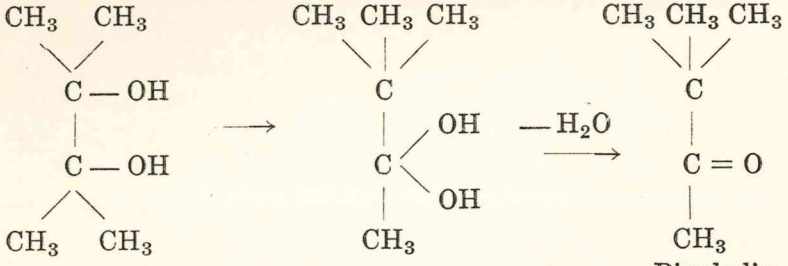


$$(C_6H_5)_2 = C — C = O,$$

und dieses gibt dann mit Wasser Benzilsäure.

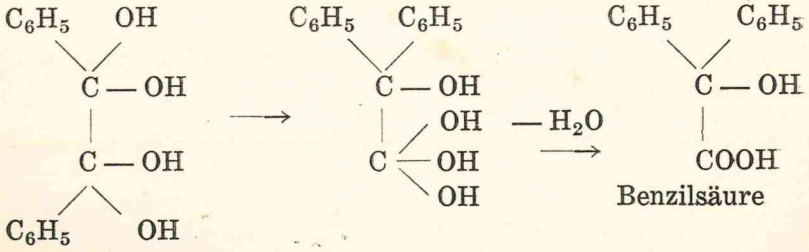
Obwohl Nef meint, die „wenig modifizierte Auffassung dieser Umlagerung scheint mir daher die einzig mögliche" ist sie noch schlechter als die erste.

Erlenmeyer jun.[2]) betrachtet die Benzilsäure - Umlagerung als Sonderfall der Pinakolinumlagerung und nimmt an, ganz im Gegenzatz zu den früheren Auffassungen, dass zunächst *jede* der beiden CO - Gruppen je ein Mol. Wasser anlagert, dann findet ein Austausch zwischen einem Phenyl und einem Hydroxyl statt und darauf Wasserabspaltung:



Pinakolin

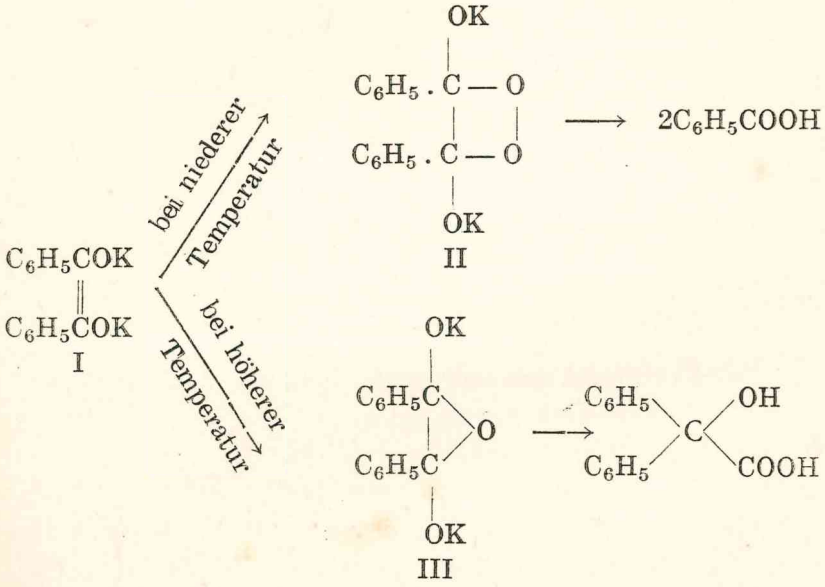
Analog für die Benzilsäure - Umlagerung:



Benzilsäure

[1]) A. 335 *272* (1904).
[2]) A. 316 *83*.

Zu einer ähnlichen Ansicht gelangen Staudinger und Binkert[1]) auf Grund nachstehender Versuche: Sie liessen zunächst auf 1 Mol. Benzil 2 Mol. metall. Kalium einwirken, leiteten in dessen Lösung Sauerstoff ein und erhielten dabei Benzilsäure neben Benzoesäure. Dabei stellte sich heraus, dass das Mengenverhältnis beider Säuren zueinander von der Temperatur abhängig war: bei höherer Temperatur bildete sich mehr Benzilsäure. Genannte Autoren erklären diesen Befund folgendermassen: Das K - Einwirkungsprodukt stellt mit sich die Dikaliumverbindung des Stilbendiols (I) dar; dieses lagert leicht Sauerstoff an, und zwar bei niederer Temperatur unter Bildung eines Peroxydes (II), das in Benzoesäure zerfällt, bei höherer Temperatur—eines Äthylenoxydderivates (III), das, ähnlich wie bei der Pinakolinumlagerung, sich in Benzilsäure umlagert, wie aus dem nachstehenden Schema zu ersehen ist:



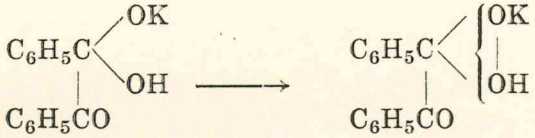
Daraus folgern Verfasser, dass die Benzilsäure - Umlagerung ein Spezialfall der Pinakolinumlagerung ist, die nach der oben besprochenen Formulierung Erlenmeyers verläuft.

Den Erklärungsversuchen von Erlenmeyer und Staudinger und Binkert ist aber folgendes entgegenzuhalten: Erstens

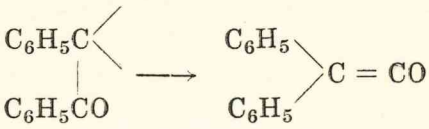
[1]) Helv. Chim. Act. 5 *703* (1922).

geht aus den erwähnten Versuchen von Scheuing, Schönberg und Evans und Dehn mit aller Deutlichkeit hervor, dass bei der Umlagerung auf je 1 Mol. Benzil je *1* Mol. KOH kommt und *nicht 2*. Zweitens hat es sich, speziell durch die Arbeiten von Meerwein[1]), herausgestellt, dass die Pinakolinumlagerung sehr unwahrscheinlich über ein Äthylenoxydderivat verläuft, sondern über ein ungesättigtes Radikal. Dadurch wird den obigen Vorstellungen von Erlenmeyer, sowie Staudinger und Binkert über die Benzilsäure - Umlagerung gleichfalls der Boden entzogen.

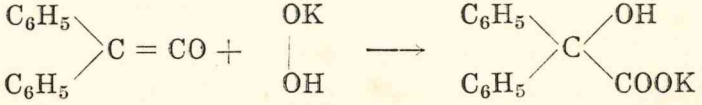
Von analogen Gedanken geleitet, die Benzilsäure - Umlagerung ihrer Sonderstellung zu berauben, geht auch Schröter[2]) aus. Auch er nimmt zunächst die Bildung von Benzilmonokalium an, das dann in Kaliumperoxydhydrat und ein Lückenmolekül dissoziiert:



Das Lückenmolekül lagert sich dann im Bestreben, die Valenzen abzusättigen, in das Diphenylketen um:



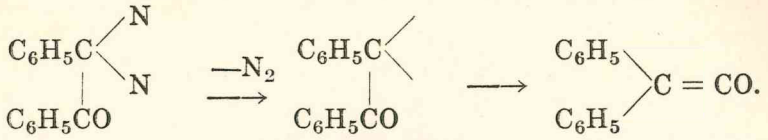
und dieses verbindet sich mit dem vorhandenen Kaliumperoxydhydrat zu benzilsaurem Kalium:



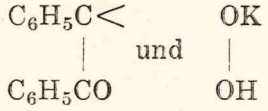
Schröter glaubt diese seine Auffassung durch das Verhalten des Azibenzils, in dem er sich das $\begin{matrix}OK\\|\\OH\end{matrix}$ —Paar des Benzilmonokalium—Anlagerungsproduktes durch das Stickstoffpaar

[1]) A. 419, *121*.
[2]) B. 42, *2344* (1909).

ersetzt denkt, zu stützen. Beim Erwärmen nämlich spaltet das Azibenzil den ganzen Stickstoff ab und lagert sich glatt in Diphenylketen um, was Schröter folgendermassen formuliert:



Dieser Befund kann aber noch nicht als Stütze für die Schröter'sche Erklärung der Benzilsäure-Umlagerung dienen. Denn man kann keineswegs das hypothetische Kaliumhydroxydanlagerungsprodukt mit dem Azibenzil vergleichen, wie Michael[1]) schon richtig bemerkt hat: die N-Atome in den Aziverbindungen haben nämlich das Bestreben, sich vom Kohlenstoff zu trennen, indem sie unter beträchtlicher Energieabgabe in das N_2—Molekül übergehen, während bei der Dissoziation in



ein Körper entstehen würde, dessen Energie grösser ist als die des Ausgangsmaterials. Weiter, bemerkt ganz richtig Michael, würde ein solches Lückenmolekül entstehen, so müsste es sofort, noch bevor es sich umlagert, mit dem Superoxyd reagieren unter Bildung des Anlagerungsproduktes von Benzilmonokaliumhydrat.

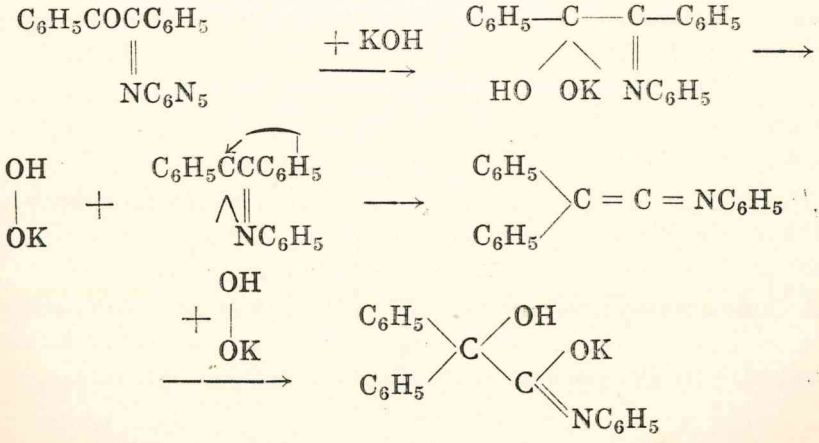
Schröter selbst erscheint eine solche Spaltung in ein Lückenmolekül und Kaliumperoxydhydrat als nicht recht wahrscheinlisch, und er fügt daher hinzu, dass die Dissoziation des Alkalianlagerungsproduktes im obigen Sinne *nicht als vollständige Abspaltung* der beiden Gruppen voneinander zu denken ist, sondern als Auflockerung der Bindungen. Die beiden Komponenten werden sich nämlich bei den Schwingungen teilweise so weit voneinander trennen, dass das Lückenmolekül Zeit findet, sich in Diphenylketen umzulagern, und bei nun folgender Annäherung der Komponenten verbindet sich das Diphenyl-

[1]) Jour. Amer. Chem. Soc. 42, *812* (1920).

keten mit dem $\begin{matrix}OK\\|\\OH\end{matrix}$ zum stabilen benzilsaurem Kalium.

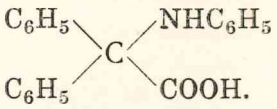
Ich sehe aber keinswegs ein, warum eine Lockerung der Bindungen eintreten soll, und warum sich die beiden Komponenten bei ihren Schwingungen so weit voneinander entfernen sollten, dass es zur Umlagerung zu Diphenylketen kommen sollte. Noch viel wichtiger und überzeugender ist folgender Einwand: Nach der Schröterschen Annahme müsste sich Diphenylketen mit dem Superoxyd glatt zu Benzilsäure vereinigen. Als aber Nicolet und Polc[1]) auf Diphenylketen eine ätherische Lösung von Wasserstoffsuperoxyd einwirken liessen, da fanden sie, dass dieselben sich auch nach 8 Monaten nicht zu Benzilsäure vereinigt haben. Auch die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Diphenylketen in Gegenwart von Alkali änderte das Bild nicht. Gegen diesen Versuch könnte man noch einwenden, dass alkalisches Wasserstoffsuperoxyd immer noch kein Kaliumperoxydhydrat ist, das immerhin anders wirken könnte. Aber auch die Einwirkung von Natriumperoxyd sowie Benzoylsuperoxyd auf Diphenylketen ergaben, nach eigenen Versuchen, *keine* Benzilsäure.

Am besten spricht gegen die Schröter'sche Theorie das Verhalten des Benzilmonoanils (I) bei der Umlagerung. Nach Schröter müssten wir hierbei analog folgendes Schema annehmen:

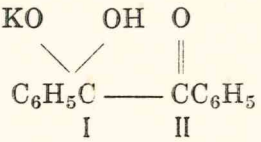


[1]) Jour. Amer. Chem. Soc. 43 *935* (1921)

Es müsste also Diphenyl - oxy - phenylimido - essigsäure resultieren und daraus durch Verseifung, ausschliesslich Benzilsäure zu erhalten sein. Tatsächlich aber erhielten Reddelien und Danilof[1]) dabei Diphenyl - anilino - essigsäure,



Auch Schönberg[2]) nimmt bei seiner Erklärung der Benzilsäure - Umlagerung an, dass sich zunächst ein Additionsprodukt von der Formel

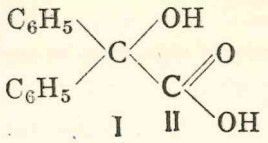


bildet, und versucht, die Benzilsäure - Umlagerung durch die im obigen Additionsprodukt obwaltenden abnormen Valenzverhältnisse wie folgt zu erklären: Im obigen Gebilde ist C - Atom I *über*sättigt, da die Gruppen C_6H_5, OK und OH viel Valenz für sich beanspruchen, dagegen ist C - Atom II *unter*sättigt, da die Doppelbindung des Carbonylsauerstoffes *weniger* Valenz als 2 einfache Bindungen verbraucht. Im Bestreben, die obwaltende Valenzabnormität aufzuheben, lagert sich obiges Additionsprodukt um und liefert Benzilzäure.

Diese Erklärung Schönbergs erklärt aber in der Wirklichkeit nichts, denn im umgelagerten Molekül, d. h. in der Benzilsäure, liegen die Verhältnisse der Valenzverteilung nicht weniger ungünstig als im *nicht*umgelagerten Additionsprodukt. Beanspruchen doch die am C - Atom I der Benzilsäure sich befindenden 2 Phenylgruppen und die OH - Gruppe *viel* Valenz, während der am C - Atom II sitzende doppeltgebundene Sauerstoff viel weniger Valenz beansprucht; demnach ist im Benzilsäuremolekül C - Atom I *über*sättigt, während aber C - Atom II *unter*sättigt ist:

---

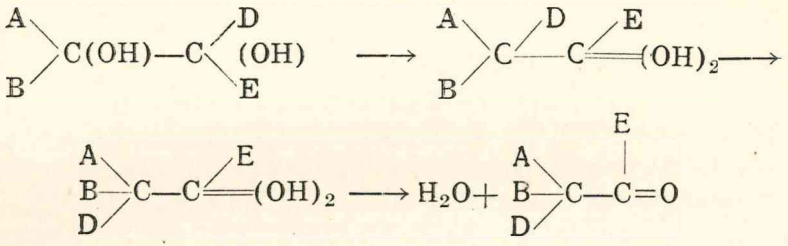
[1]) B. 54 *3133*.
[2]) B. 56 *1638*.



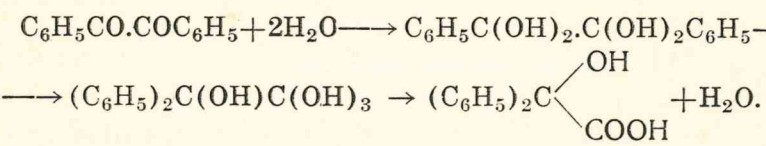
I II

Es erübrigt sich darauf hinzuweisen, dass die Bildung von Diphenyl - anilino - essigsäure aus dem Benzilanil nach Schönberg ebenso wenig wie nach Schröter zu erklären ist.

Lachman[1]) versucht, die Benzilsäure-Umlagerung als Einzelfall einer allgemeineren Erscheinung darzustellen, nämlich, dass OH-Gruppen an benachbarten C-Atomen die Neigung haben, sich an das *eine* C-Atom anzulagern, worauf es unter Wasserabspaltung zur Umlagerung kommt. Also für den Fall der Pinakolinumlagerung:



Analog verläuft nach Lachman auch die Benzilsäure-Umlagerung. Zunächst findet nämlich eine Anlagerung von 2 Mol. H_2O statt, darauf erfolgt Wanderung eines OH an das benachbarte C - Atom unter Austausch gegen einen Phenylrest und unter Wasserabspaltung resultiert dann Benzilsäure:



Diese Erklärungsweise steht aber mit den Tatsachen keineswegs im Einklang. Zunächst entbehrt die Behauptung, dass OH-Gruppen an benachbarten C-Atomen die Neigung haben, an das *eine* C-Atom sich anzulagern, der Beweise. Zweitens verläuft, wie oben ausgeführt wurde, die Benzilsäure-Umlagerung mit 1 Mol. KOH bzw. H_2O und *nicht mit 2.* Lachman kommt auch selbst etwas später von dieser Erklärungsweise

[1]) Jour. Amer. Chem. Soc. 44 *337* (1922).

ab und gibt dann zu[1]), dass es viel wahrscheinlicher sei anzunehmen, an der Reaktion beteilige sich blos *ein* Mol. H_2O und *nicht zwei*. Auch hält er seine Behauptung, die OH-Gruppen an benachbarten C-Atomen hätten das Bestreben, sich an einem C-Atom zu sammeln, nicht mehr aufrecht und formuliert nunmehr[2]) die Benzilsäure-Umlagerung folgendermassen:

$$C_6H_5CO.COC_6H_5 + H_2O \longrightarrow C_6H_5C(OH)_2COC_6H_5 \longrightarrow$$

$$C_6H_5C(OH) \div CO(OH)C_6H_5\text{[3])} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \diagdown & & \diagup OH \\ & C & \\ C_6H_5 \diagup & & \diagdown CO(OH) \end{matrix}$$

Nun aber erklärt diese neue Formulierung auch nichts, weil Lachman nicht den *Grund* der Wanderung der OH-Gruppe angeben kann. Ferner ist nicht einzusehen, wieso ein solches Gebilde wie $C_6H_5C(OH) \div CO(OH)C_6H_5$ entstehen sollte.

Auch Scheuing[4]) schliesst sich bei seiner Deutung der Benzilsäure-Umlagerung der allgemeinen Annahme an, dass sich zunächst das Additionsprodukt

$$\begin{matrix} HO & & OK \\ & \diagdown \diagup & \\ C_6H_5C & — & COC_6H_5, \end{matrix}$$

und dem analog bei Benzilanil — die Additionsverbindung

$$\begin{matrix} HO & & OK & & NC_6H_5 \\ & \diagdown \diagup & & \diagup\!\!\diagup & \\ C_6H_5C & — & CC_6H_5, & & \end{matrix}$$

bildet. Letzteres lagert sich dann in Diphenylanilinoessigsäure um:

$$\begin{matrix} HO & & OK & & NC_6H_5 \\ & \diagdown \diagup & & \diagup\!\!\diagup & \\ C_6H_5C & — & C\,C_6H_5 & & \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} O & & OK & & NHC_6H_5 \\ & \diagdown\!\!\diagdown \diagup & & \diagup & \\ C & — & C & — & C_6H_5 \\ & & & \diagdown & \\ & & & & C_6H_5 \end{matrix}$$

indem, wie Scheuing meint, das H-Atom der OH-Gruppe an

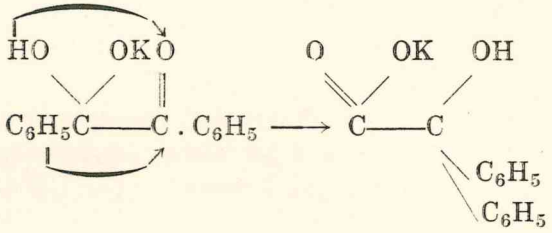
[1]) Jour. Amer. Chem. Soc. 45, *1509*, Fussnote.

[2]) Jour. Amer. Chem. Soc. 45, *1509* (1923).

[3]) Das Zeichen ·|· bezeichnet unvollständige Verschiebung.

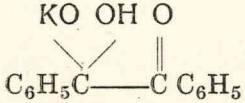
[4]) B. 57, *1964*.

den Stickstoff und die Phenylgruppe an das nächste C-Atom gedrängt werden. Er überträgt diese Betrachtungsweise auf die analoge Umlagerung des Benzils und behauptet: „Bei der Umlagerung des Additionsproduktes findet also kein Platzwechsel zwischen der OH-Gruppe und einem Phenylrest statt, sondern die hydratisierte CO-Gruppe drängt das H-Atom der OH-Gruppe und den Phenylrest heraus und geht so in eine COOH-Gruppe über, während das H-Atom und der Phenylrest sich an die andere CO-Gruppe des Diketons anlagern", also:

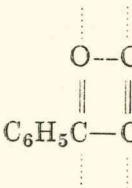


Die Bildung der Diphenylanilinoessigsäure aus dem Benzilanil zwingt wirklich die vorherigen Anschauungen über den Verlauf der Benzilsäure-Umlagerung abzuändern, aber Scheuing macht zur Erklärung dieser Erscheinung gezwungene und sehr unwahrscheinliche Annahmen. Zunächst ist die Wanderung eines H - Atoms von einer OH - Gruppe an einen Carbonylsauerstoff höchst unwahrscheinlich, zweitens aber es ist gar nicht einzusehen, *weswegen* eine solche gewaltsame Wanderung stattfinden soll. Vielmehr findet die Bildung der Diphenylanilinoessigsäure, wie ich unten zeigen werde, ihre sehr einfache und ungezwungene Erklärung auf anderem Wegen, wie wir gleich unten sehen werde.

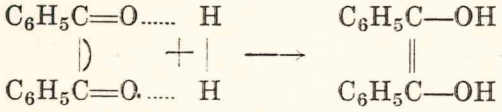
Wie wir oben sahen, sind die meisten Forscher der Meinung es trete erst eine Anlagerung des KOH an die *eine* CO-Gruppe ein, und experimentell wurde auch tatsächlich gezeigt, dass zur vollen Umlagerung auf je 1 Mol. Benzil 1 Mol. KOH erforderlich ist. Dabei schreiben alle übereinstimmend dem Anlagerungsprodukt die Formel



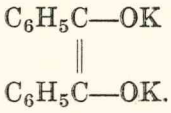
zu. Nun stellt aber das Benzil mit sich gerade ein System konjugierter Doppelbindungen dar:



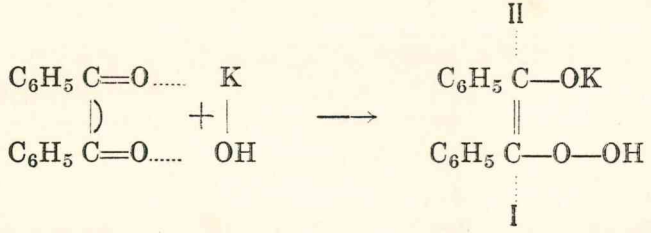
Die Partialvalenzen an den beiden benachbarten C-Atomen vereinigen sich zu einer sogen. inaktiven Bindung, es bleiben also freie Partialvalenzen an den beiden O-Atomen bestehen. Dementsprechend lagert das Benzil bei der Reduktion, wie Thiele[1]) experimentell bewies, 2 H an die *beiden* O-Atome an, und die Doppelbindung rückt in die Mitte unter Bildung des Stilbendiols:



Auch bei der Anlagerung von 2 Mol. Kalium an 1 Mol. Benzil entsteht, nach Staudinger und Binkert[2]), das Dikaliumsalz des Stilbendiols von der Formel



Ich glaube daher annehmen zu dürfen, dass auch die Anlagerung des KOH an das Benzil nach folgendem Schema erfolgt:

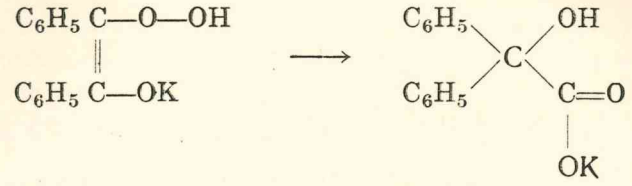


Dieses Anlagerungsprodukt stellt nun einerseits ein ungesättigtes Gebilde mit Partialvalenzen, anderenseits ein Peroxyd vor. In diesem wächst immer die Bindung des O an das C-Atom I und schwächt die Dopelbindung ab, wodurch der Anteil der freien Valenz am C-Atom II sich immer vergrössert, während das Phenyl am C-Atom I immer mehr gelockert

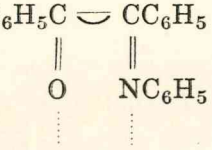
[1]) A. 306 *142*.

[2]) Helv. Chim. Act. 5 *703* (1922).

wird, schliesslich nach dem C-Atom II gedränt wird und zu Benzilsäure führt[1]):



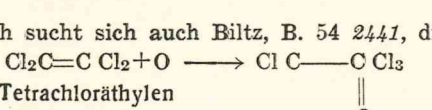
Nach dieser meiner Deutung erklärt sich auch sehr einfach die Bildung der Diphenylanilinoessigsäure beim Behandeln des Benzilanils mit KOH, die nach den anderen oben besprochenen Erklärungsversuchen nicht zu erklären ist, wie wir bereits ausgeführt haben. Analog dem Benzil, stellt auch das Benzilanil mit sich ein System konjugierter Doppelbindungen mit freien Partialvalenzen an O und N vor:



Es kommt auch hierbei zunächst zur Anlagerung der KOH-

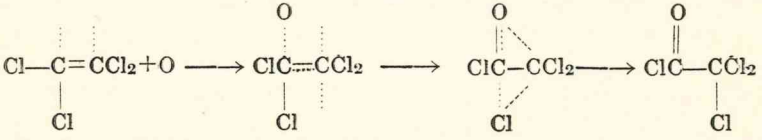
---

[1]) Ähnlich sucht sich auch Biltz, B. 54 *2441*, die Reaktion:

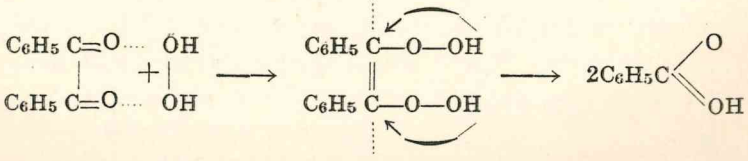


Tetrachloräthylen — Trichlor-acetylchlorid

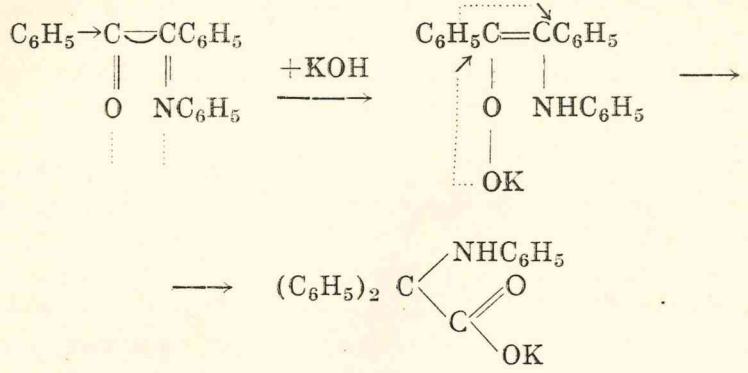
durch folgendes Schema zu erklären:



Analog stelle ich mir den Verlauf der von Holleman, R. 23 *170* (1904), eingeführten Methode der Spaltung von o-Diketonen in Carbonsäuren durch Wasserstoffsuperoxyd in Eisessig folgendermassen vor: Auch dabei kommt es, meiner Meinung nach, zunächst zur Anlagerung an die beiden CO-Gruppen und darauf zur Aufspaltung des Gebildes, indem das entstandene ungesättigte Peroxyd sich umlagert:



Elemente und darauffolgender Umlagerung, genau wie beim Benzil, nach folgendem Schema:



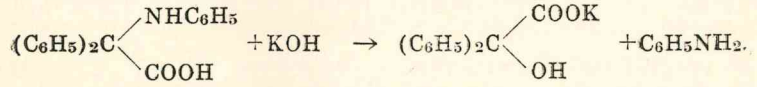
und führt so zur Bildung der Diphenylanilinoessigsäure[1]).

Durch meine obige Deutung der Benzilsäure-Umlagerung erklärt sich auch der Umstand, warum gerade Verbindungen mit *2 benachbarten* CO-Gruppen, oder einer CO- und C=N-Gruppe *in benachbarter* Stellung, die beschprochene Benzilsäure-Umlagerung eingehen: in allen diesen Fällen haben wir es nämlich mit Gebilden zu tun, in denen an den O-Atomen (bzw. O- und N-Atomen) sich Partialvalenzen befinden.

Montagne[2]) warf die Frage auf, ob bei der Benzilsäure-umlagerung das wardernde Aryl-Radikal mit *demselben* C – Atom sich an die neue Stelle bindet, mit dem es vorher gebunden war oder nicht. Zu diesem Zwecke studierte er das Verhalten eines substituierten Benzils, nämlich des 4-4'-Dichlorbenzils, und fand, dass die durch Umlagerung aus demselben erhaltene gechlorte Benzilsäure die Chloratome ebenfalls in 4-4'-Stellung enthält; es hat also bei der Umlagerung *kein* Wechsel der C—Bindungsstelle stattgefunden. Dass es aber nicht auf den Umstand zurückzuführen ist,

---

[1]) Die daneben in kleinen Mengen entstehende Benzilsäure würde ihre Bildung der verseifenden Wirkung des Alkalis auf die Diphenylanilinoessigsäure verdanken, nach dem Schema:



[2]) R. 21 *6;* C. 1902 I *1012;*

bei der Umlagerung werde gerade die Parastellung bevorzugt, geht aus der Tatsache hervor, dass auch das 2 - 2′ - und das 3 - 3′ - Dimethoxybenzil, sowie das 3 - 3′ - Dichlorbenzil nach der Umlagerung in die entsprechenden Benzilsäuren, die Methoxygruppen, sowie die Chloratome in *gleicher* Stellung wie vorher enthalten[1]).

Ich will noch auf eine bei der Benzilsäure – Umlagerung oft stattfindende Begleiterscheinung eingehen, nämlich die Bildung von Benzoesäure. Wie bekannt, entstehen gleichzeitig mit der Benzilsäure wechselnde Menge von Benzoesäure, und unter Umständen erhält man bei der Benzilsäure - Umlagerung Benzoesäure als hauptsächliches und manchmal sogar als alleiniges Produkt. Schönberg und Keller[2]) gelang es, beim Arbeiten unter Luftabschluss und niederer Temperatur die Benzoesäurebildung praktisch zu vermeiden. Sie äussern auf Grund dessen die Meinung, die Benzoesäure verdanke ihre Entstehung der Oxydation durch den Luftsauerstoff, nach der Gleichung:

$$C_6H_5CO \,.\, COC_6H_5 + H_2O + O \rightarrow 2C_6H_5COOH$$

Nun ist aber Benzil gegen Oxydationswirkungen resistent und lässt sich z. B. auch durch konz. Salpetersäure nicht zu Benzoesäure oxydieren. Andererseits haben die genannten Autoren den Gegenbeweis, dass unter den sonst gleichen von ihnen gewählten Bedingungen, aber blos in *Luftgegenwart,* Benzoesäure sich *wohl* bildet, nicht erbracht. Tatsächlich zeigte Lachman[3]), dass unter den von Schönberg und Keller gewählten Bedingungen die *Benzoesäuremenge dieselbe ist, gleichgültig, ob man unter Luftabschluss oder in Luftgegenwart arbeitet.*

Die Bildung von nur kleinen Mengen Benzoesäure in den von Schönberg und Keller ausgeführten Versuchen ist vielmehr, wie ich glaube annehmen zu dürfen, auf die niedere Temperatur und die gewählten Bedingungen zurückzuführen, aber *nicht* auf die Ausschaltung des Luftsauerstoffes. Tatsächlich entsteht aus 4 - 4′ - Dibrombenzil beim *Erwärmen nicht die*

---

[1]) B. 56, *1641* und Klimont, Dissert. Heidelberg 1891 *39.*

[2]) B. 56, *1638.*

[3]) Jour. Amer. Chem. Soc. 46, *780.*

entsprechende Benzilsäure, wohl aber entsteht sie bei 2-tägigem Stehen bei *gewöhnlicher* Temperatur[1]).

Ich bin der Ansicht, dass die bei der Benzilsäure-Umlagerung fast immer in wechselnden Mengen entstehende Benzoesäure einer anderen Reaktion ihre Entstehung verdankt, nämlich der Spaltung des Benzils durch KOH in Benzaldehyd und Benzoesäure[2]).

Eine solche Spaltung ist tatsächlich oft beobachtet worden, wie aus dem von mir in Gemeinschaft mit Waldstein ausgeführten Versuch (über den ausführlich an anderer Stelle berichtet werden soll) und den nachstehend beschriebenen Versuchen anderer Autoren deutlich hervorgeht.

Als wir nämlich 10 g. Benzil mit 10 g. KOH in 100 ccm. Wasser $6^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler beim Sieden erhielten, da roch es deutlich nach Benzaldehyd, das auch in kleinen Mengen mit Wasserdampf abgetrieben und als Azin identifiziert wurde. Die alkalische Lösung wurde filtriert und ergab beim Ansäuern 9 g. Benzoesäure, aber keine Spur von Benzilsäure.

Evans und Dehn[2]) erhielten aus äquivalenten Mengen Benzil und KOH in absol. Äther beim Stehen ein Additionsprodukt, das sich in Benzilsäure umlagerte, wobei von Benzaldehyd und Benzoesäure keine Spur war. Als sie aber äquivalente Mengen von Benzil und KOH unter absol. Äther mahlten, da erhielten sie merkwürdigerweise Benzaldehyd und Benzoesäure. Genannte Autoren meinen, es sei die Folge des Steigens der Temperatur und des unvermeidlichen Kontaktes mit der Freuchtigkeit und dem Sauerstoff der Luft.

Ciamician und Silber[4]) fanden, dass Benzil in Alkohol in zugeschmolzenen Röhren dem Lichte lange ausgesetzt, neben

---

[1]) B. 43, *1818*.

[2]) In seiner Entgegung an Lachman erklärt auch Schönberg, B. 57, *1396*, die Mehrausbeute an Benzoesäure bei reichlicher Luftzufuhr dadurch, dass das Benzil unter der Einwirkung von Alkali z. T. verseift wird, unter Bildung von benzoesaurem Alkali und Benzaldehyd, welch letzteres bei reichlicher Luftzufuhr ebenfalls zu benzoesaurem Alkali oxydiert wird, während es sonst nicht in dieses übergeht.

[3]) Jour. Amer. Chem. Soc. 52, *253*.

[4]) B. 36, *1579*.

Verharzungsprodukten Benzaldehyd, benzoesaures Äthyl und Benzoesäure liefert. Porter, Ramsperger und Stell[1]) fanden, dass Benzil in verd. Alkohol bei *Abwesenheit* von Luft der Bestrahlung mit ultraviolettem Lichte ausgesetzt, zu einem Teil in Benzaldehyd und Benzoesäure zerfällt, zum anderen Teil aber durch den Alkohol zu Benzoin reduziert wird. Schönberg[2]) liess K-Alkoholat, das er durch Lösen des Metalles in wenig 97-%-igem Äthylalkohol erhielt, auf Benzil in absol. Äther, bei Luftabwesenheit und bei gewöhnl. Temperatur 12 Stunden lang einwirken und erhielt dabei Benzilsäure. Dagegen aber fand Lachman[3]), dass das Additionsprodukt von äquivalenten Mengen von Benzil und C_2H_5ONa beim Stehen mit *absolutem* Alkohol in Benzaldehyd und Benzoesäure-äthylester zerfältt, während Benzilsäure nur in Spuren entsteht. Setzt man der Lösung aber etwas Wasser hinzu, so steigt die Menge der gebildeten Benzilsäure rasch an: bei 5% Wasser erhielt Lachman 13% Benzilsäure, bei 20% Wasser—bereits 80% Benzilsäure.

Lachman folgert aus obigem Versuch: Benzil-Natriumäthylat lagert sich nicht um, weil- ONa oder- OC_2H_5 nicht wandern können; es tritt daher Spaltung ein, nach dem Schema:

$$C_6H_5C(ONa)(OC_2H_5)COC_6H_5 \rightarrow C_6H_5CHO + C_6H_5COOC_2H_5$$

wobei, nach Lachman, sich nicht entscheiden lässt, ob Spaltung *direkt* eintritt nach:

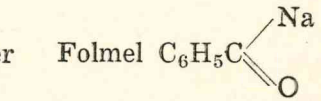
$$C_6H_5C(ONa)(OC_2H_5)COC_6H_5 \rightarrow C_6H_5CONa + C_6H_5COOC_2H_5$$

oder ob nicht zuerst noch Alkohol reagiert, nach:

$$C_6H_5C(ONa)(OC_2H_5)COC_6H_5 + C_2H_5OH \rightarrow$$

$$C_6H_5COOC_2H_5 + C_6H_5CHO + C_2H_5ONa\,.$$

Die obige Erklärung Lachmans leuchtet aber keineswegs ein, und zwar aus folgenden Gründen:

1. Eine Verbindung von der Folmel  ist ja recht merkwürdig, was Lachman selbst auch sugibt.

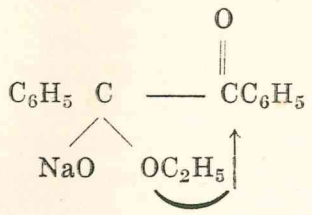
---

[1]) Jour. Amer. Chem. Soc. 45, *1827.*

[2]) B. 56, *1638.*

[3]) Jour. Amer. Chem. Soc. 44, *1509.*

2. Lachman behauptet, $—OC_2H_5$ könne nicht wandern, daher trete Spaltung ein. Aber auch bei der Spaltung muss doch die Wanderung des OC_2H_5 angenommen werden:



Auch die Behauptung, die OC_2H_5 - Gruppe könne nicht wandern, steht nicht im Einklang mit den Tatsachen, wie aus folgendem von mir ausgeführten Versuch hervorgeht: Ein inniges Gemisch von 2 g. Benzil mit 4 g. festem, pulverigem Na-Äthylat wurde mit 5 ccm. reinen Pyridins übergossen. Bei gewöhnl. Temperatur trat keine Veränderung ein, auch nicht beim schwachen Erwärmen. Erst nach ca 5 - minütigem Kochen färbte sich das Gemisch dunkler. Es wurde 10 Min. lang gekocht und aufgearbeitet. Ich erhielt dabei 0,2 g. Säure, die nach einmaligem Umkristallisieren aus wenig Wasser den Schmelzp. 149° zeigte, also reine Benzilsäure.

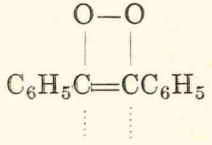
Ich glaube, die Spaltung des Benzils in Benzaldehyd und Benzoesäure bzw. deren Ester hat ihren Grund darin, dass das Benzil ebenso wie andere 1 - 2 - Diketone, nach 2 Formen reagieren kann, nämlich nach einer Keton – (I) und einer Superoxydform (II):

I II

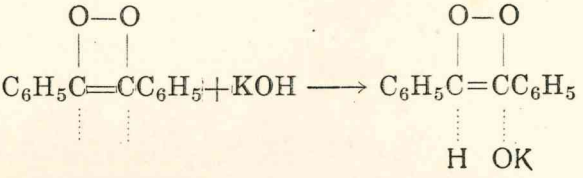
was nach Schönberg's Untersuchungen[1]) sehr wahrscheinlich ist. Liegt die Ketonform vor, so haben wir es mit einem konjugierten System von CO - Doppelbindungen mit freien Partialvalenzen an den beiden O - Atomen zu tun, sodass Anlagerung an die O-Atome eintritt und, wie oben bereits aus-

[1]) B. 55 *1174*.

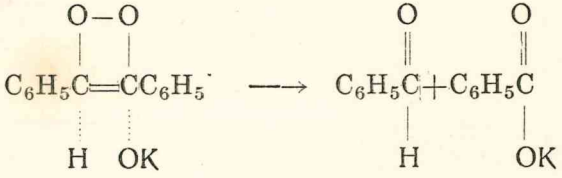
geführt wurde, zu Benzilsäure führt. Liegt aber die Superoxydform vor, so haben wir es mit einer C-C-Doppelbindung zu tun, mit freien Partialvalenzen an den beiden C-Atomen:



Wenn es nun zur Addition kommt, so findet dieselbe wegen des Vorhandenseins der freien Partialvalenzen an den doppeltgebundenen C-Atomen statt, also:



In dieser Additionsverbindung beanspruchen nun die Elemente des KOH immer mehr und mehr Valenz und gehen unter Sprengung des Systems in normale valenzchemische Bindungen über:



Nun konnte man natürlich unter den bei der Benzilsäure-Umlagerung üblichen Arbeitsbedingungen nur die Benzoesäure allein, aber nicht das Benzaldehyd, das nach obiger Gleichung mit entstehen sollte, fassen, da letzteres in alkalischer Lösung sich besonders leicht oxydiert und so der Wahrnehmung sich entzieht. Als aber Lachman[1]) Benzil in Alkohol bzw. in Alkohol-Äther-Gemischen mit KOH bei gewöhnl. Temperatur und *Luftabschluss* längere Zeit stehen liess, mit Natriumbikarbonatlösung durschschüttelte und ausätherte, da fand er

[1]) Jour. Amer. Chem. Soc. 46 *781.*

in sämtlichen ätherischen Extrakten *Benzaldehyd und Äthylbenzoat*. Zieht man in Betracht, dass Lachman zu seinen Versuchen jedesmal nur 2 g. Benzil verwendete, das zum allergrössten Teil in Benzilsäure sich umlagerte, und dass er beim Aufarbeiten mehrmals in Luftgegenwart durchschüttelte und dann stehen liess, so kann es nicht wunder nehmen, dass die Benzaldehydmenge klein war und nicht im Verhältnis zu der Menge der gebildeten Benzoesäure stand.

Tatsächlich liefert das farblose Phenetil, in dem, wie Schönberg es wahrscheinlich gemacht hat, die Superoxydform vorliegt, unter den sonst bei Benzilsäure-Umlagerungen üblichen Bedingungen *nicht* die entsprechende Phenetilsäure, sondern fast ausschliesslich p-Äthoxybenzoesäure[1]). Auch das m-m'-Dinitrobenzil, das durch KOH bzw. NaOH nicht in die entsprechende Benzilsäure umgelagert wird, ergibt beim Kochen in wässeriger Lösung mit dem schwach alkalischen Silberoxyd, unter Durchleiten eines kräftigen Luftstromes, das Silbersalz der m-Nitrobenzoesäure[2]).

Auch das 2 - 2' - Dimethoxybenzil liefert unter den bei der Benzilsäure-Umlagerung üblichen Bedingungen nicht die erwartete Benzilsäure, sondern Salicylsäure[3]).

Auch Piperil ergab keine Piperilsäure, sondern nur Piperonylsäure[4]).

Diese Unfähigkeit der genannten o-Diketone, die Benzilsäure-Umlagerung einzugehen, würde sich durch das Vorliegen oder Vorherrschen der Superoxydform in ihnen unter den beim Versuche angewandten Bedingungen erklären lassen.

Einen dem oben beschriebenen ähnlichen Zerfall erleidet das Benzil unter der Wirkung von KCN. So erhielt Friedr. Jourdan[5]), als er Benzil unter Alkohol mit etwas KCN verrieb, eine bräunlich-rote Lösung, die nach einiger Zeit erstarrte und Benzaldehyd und Benzoesäure-äthylester enthielt. Die Menge des KCN kann dabei, wenn man durch Sodazusatz die gebildeten kleinen Mengen von Benzoesäure neutralisiert, bis

---

[1]) B. 56, *1638*.
[2]) A. 389 *236*.
[3]) Soc. 91 *541*.
[4]) A. 308 *12*; Soc. 59 *164*.
[5]) B. 16 *658*.

auf den $^1/_{50}$ Teil der Benzilmenge verringert werden, sodass Jourdan von einer „fermentähnlichen Wirkung" des KCN spricht. Auch kann man nach Jourdan statt des Alkohols in starker Sodalösung arbeiten, dabei verläuft die Reaktion blos langsamer. Analog wirkt KCN auf Furil in alkohol. Lösung unter Bildung von Furfurol und Brenzschleimsäureäthylester[1]).

Lachman[1]) konnte später die Versuche von Jourdan voll bestätigen und stellte fest, dass hierbei gar keine Benzilsäure entstehe. Auch fand er, dass das Benzil die obige Spaltung mit KCN auch in 25%-igem Alkohol erleidet.

Im gleichen Sinne wirkt nach Michael[2]) nascierender Cyanwasserstoff schon bei gewöhnl. Temperatur und wässerige Blausäure bei höherer Temperatur auf die alkohol. Lösung von Benzil. Blos verläuft hierbei der Zerfall des Benzils in Benzaldehyd und Benzoesäure bzw. deren Ester, wie Lachman fand, viel langsamer als mit KCN.

Lachman drückt den oben geschilderten Zerfall des Benzils vermittelst des KCN durch das Schema:

$$C_6H_5COCOC_6H_5+KCN+H_2O\rightarrow C_6H_5COCN+ \\ +C_6H_5CHO+KOH$$

aus. Diese Reaktion verlaufe im einzelnen so, dass zunächst HCN entstehe, das sich an das eine Carbonyl anlagere, unter Bildung von Benzilcyanhydrin:

$$C_6H_5COCOC_6H_5+HCN \rightarrow C_6H_5\,C(O)(HO)(CN)\,C_6H_5$$

Dieses zerfalle dann in Benzaldehyd und Benzoylcyanid und das gebildete Benzoylcyanid reagiere mit Alkohol in Gegenwart von Alkali, wie Lachman experimentell zeigen konnte, unter Bildung von Benzoesäureäthylester und KCN nach dem Schema:

$$C_6H_5COCN+C_2H_5OH+KOH \rightarrow C_6H_5COOC_2H_5+KCN+H_2O$$

Bei dieser Erklärungsweise müssen wir also eine Wanderung des H-Atoms von der OH-Gruppe zum benachbarten C-Atom

---

[1]) Jour. Amer. Chem. Soc. 45 *1522*.

[2]) Jour. Amer. Soc. 7 *190*.

annehmen, was aber, meines Erachtens, sehr unwahrscheinlich ist.

Ferner folgt nach Lachman, dass das KCN insofern reagiert, als es durch Hydrolyse HCN liefert. Dementsprechend müsste *freie* Blausäure mindestens so gut, wenn nicht noch viel besser, reagieren. *Tatsächlich aber wirkt das HCN unvergleichlich viel langsamer.*

Ich bin vielmehr der Meinung, dass dem KCN *keine spezifische* Wirkung zukommt, sondern es wirkt als alkalisches Salz. Die Wirkung des KCN wäre letzten Endes eine Alkaliwirkung, bei der das Benzil in Benzaldehyd und Benzoesäure gespalten wird. Blos begünstigt das KCN bzw. die CN-Ionen die Bildung der Superoxydform, wodurch der Zerfall in Benzaldehyd und Benzoesäure besonders leicht verläuft. Dass gewisse Salze dabei von Bedeutung sein können, fand ich bei der Einwirkung alkalisch wirkender Salze auf Benzil in wässeriger Lösung bei mehrstündigem Kochen am Rückflusskühler. So entstand mit K-Silikat und K_3PO_4 fast reine Benzilsäure, während mit Kali-Borax etwas Benzoesäure sich bildete, aber keine Spur von Benzilsäure.

Dass die Wirkung des KCN auf seine alkalische Reaktion zurückzuführen ist, scheint mir aus dem Umstande hervorzugehen, dass Benzil beim Kochen mit einer wässerigen Aufschlämmung von Silberoxyd während mehrerer Stunden Benzaldehyd und benzoesaures Silber liefert[1]). Und Biehringer[2]) führt mit Recht diese Wirkung des Silberoxydes auf seine schwach-alkalische Reaktion zurück.

Auch die freie Blausäure wirkt, wie Jourdan[3]) fand, auf Benzil selbst beim Erhitzen in alkoholischer oder wässeriger Lösung erst dann, wenn sie selbst unter Bildung von Ammoniak zerlegt wird, also wieder als schwach alkalische Lösung.

Wir wollen uns nun den einzelnen Verbindungen zuwenden, die die besprochene Benzilsäure-Umlagerung eingehen und den Bedingungen, unter denen sie es tun.

---

[1]) Klinger und Martinoff, A. 381 *237*.

[2]) A. 391 *309*.

[3]) l. c.

Benzil. Am besten und genauesten sind die Umlagerungsbedingungen beim Benzil studiert worden.

Die Arbeitsweise Liebigs[1]) bestand darin, dass er Benzil mit alkoholischer Kalilauge erwärmte, wobei er eine tief-blaue Farbe der Lösung wahrnahm, die bei einiger Digestion verschwand. Diese Arbeitsweise erhielt sich, wenn auch in abgeänderter Form, bis auf unsere Tage.

Eine genauere Methode, die Umlagerung herbeizuführen, gibt einige Jahre später Zinin[2]). Er trägt in eine konzentrierte alkoholische Lösung von Ätzkali bei Siedehitze soviel Benzil ein, bis das Gemisch noch alkalisch reagiert. Die erst auftretende violett-blaue Färbung verschwindet beim Kochen, das solange fortgesetzt wird, bis sich eine Probe des Gemisches in Wasser ganz löst, d. h. bis sich alles in Säure umgelagert hat.

Kurz darauf setzten Versuche ein, die Bedingungen, unter denen Benzilsäure entsteht, zu variieren, um so möglicherweise über den stattfindenden Chemismus etwas aussagen zu können. Jena[3]) fand, dass sich kleinere Mengen von Benzil fast vollständig in Benzilsäure umlagern, wenn man es in zugeschmolzenem Rohr mit wenig Alkohol und Ätzkali (ca $^1/_4$ des Benzils) bei 100° erhitzt.

Die übliche Methode der Umlagerung, die in die meisten Präparatenbücher aufgenommen wurde, rührt von H. v. Liebig[4]) her und besteht im Folgenden: Zu 1 Teil Benzil werden 1 Teil Ätzkali und 2 Teile Wasser zugesetzt und nach der Auflösung des Kalis noch 2 Teile Alkohol zugefügt und 10—12 Min. auf siedendem Wasserbad erhitzt. Man erhält so benzoesäure-freie Benzilsäure; beim längeren Erwärmen als angegeben, entstehen mehr oder weniger beträchtliche Benzoesäuremengen.

Weitere Darstellungsvorschriften bei verschiedenen Konzentrationen wässeriger bzw. alkoholischer Lösungen und unter

---

[1]) A. 25 *29.*
[2]) A. 31 *329.*
[3]) A. 155 *78.*
[4]) B. 41 *1644.*

Erwärmen rühren von Staudinger[1]), Klinger[2]) und von E. Fischer[3]) her, die aber zum Problem nichts Neues beitragen.

Während bei allen obigen Arbeitsweisen mit Alkali in wässerig-alkoholischer Lösung *erwärmt* wurde, führte Schönberg[4]) eine andere vorteilhafte Methode ein. Er löst das Alkali in wenig 97%-igem Alkohol, setzt eine ätherische Lösung von 1 Mol. Benzil hinzu, füllt mit Äther bis zum Halse auf, verschliesst und lässt bei gewöhnlicher Temperatur 12 St. lang stehen und erhält dabei in sehr guter Ausbeute Benzilsäure, frei von Benzoesäure.

Scheuing[5]) vermischt gut 5,25 g. fein gepulvertes Benzil mit 11g. fein gepulvertem KOH und setzt etwas Pyridin hinzu, wobei oberhalb 12° unter beträchtlicher Wärmeentwickelung das Gemisch sich in benzilsaures Kalium umlagert.

Wie oben bereits ausgeführt wurde, übt die Temperatur auf den Verlauf der Umlagerung grossen Einfluss aus. Ausser dieser ist die Art des angewendeten Alkalis und der Zustand, in dem es sich befindet, sowie dessen Konzentration bei der Umlagerung von grosser Bedeutung. Allgemein wird KOH zur Umlagerung angewendet, man kann aber auch NaOH zu diesem Zwecke verwenden, blos ist dann die Ausbeute schlechter[6]). Auch alkalisch reagierende Salze können die Umlagerung hervorrufen, wenn auch praktisch wenig gut, wie aus folgenden von mir ausgeführten Versuchen hervorgeht:

4 g. K_3PO_4 wurden in 25 ccm. Wasser gelöst, 2 g. Benzil zugesetzt und 8 St. am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit wenig verd. Alkali ausgezogen, filtriert und angesäuert. Es wurden dabei 0,1 g. Benzilsäure von Schmp. 147 — 148°, also ziemlich rein, erhalten.

Bessere Resultate erzielte ich mit Kaliumsilikat. Ich löste 5 g. K—Silikat in 30 ccm. Wasser, fügte 2 g. Benzil hinzu und kochte 8 St. am Rückflusskühler. Daraufhin wurde abgekühlt, Natronlauge zugesetzt und vom unveränderten Benzil filtriert.

---

[1]) A. 356 *71.*
[2]) A. 389 *253.*
[3]) Org. Präparate.
[4]) B. 56 *1640.*
[5]) B. 56 *255.*
[6]) vgl. Lachman, Jour. Amer. Chem. Soc. 46 *781* (1924).

Das Filtrat wurde mit Salzsäure versetzt und die ausgeschiedene Gallerte von Kieselsäure ausgeäthert, die ätherische Lösung gewaschen und darauf mit verd. Natronlauge ausgeschüttelt. Die alkalische Lösung wurde aufgekocht, um den Äther zu verjagen, und nach dem Abkühlen angesäuert: es schied sich kristallin eine farblose Säure aus, die mit konz. Schwefelsäure die Benzilsäurereaktion gab. Nach dem Umkristallisieren aus wenig heissem Wasser wog sie 0,55 g. und zeigte den Schmp. 147—148°, also beinahe reine Benzilsäure. Zieht man in Betracht, dass das Benzil sich bei 100° nur zu 0,33 g. in einem Liter Wasser löst, so erscheinen die erhaltenen Mengen Benzilsäure keineswegs klein, besonders beim K - Silikat - Versuch.

Merkwürdigerweise entstand bei Ersatz des K_3PO_4 durch Kali - Borax unter den obigen Bendingungen eine kleine Menge Benzoesäure, aber keine Spur von Benzilsäure.

Auch mit K - bzw. Na - Äthylat in alkohol. Lösung wird das Benzil in der Kälte zu Benzilsäure umgelagert[1]). Als aber Lachman[2]) die Additionsverbindung von 1 Mol. Benzil und 1 Mol. C_5H_5ONa in *absol.* Alkohol stehen liess, da fand er, dass es in Benzaldehyd und Benzoesäureäthylester zerfiel, während von Benzilsäure nur Spuren entstanden; fügt man aber der obigen Lösung etwas Wasser hinzu, so steigt die Menge der gebildeten Benzilsure rasch an. Aus diesem Versuche zieht Lachman folgenden Schluss: Das Vorhandensein von OH - Gruppen ist Bedingung für das Eintreten der Umlagerung, da - ONa und - OC_2H_5 nicht wandern können. Diese Behauptung wird aber durch die Tatsachen widerlegt. So stellte Scheuing[3]) fest, dass sein Additionsprodukt aus 5,25 g. Benzil und 11 g. *trocknem,* gepulverten KOH sich im Exsickator sehr bald unter schwacher Selbsterwärmung ganz in Benzilsäure umlagert. Auch geht dieses Anlagerungsprodukt bei kurzem Erwärmen im trocknen Benzol in Benzilsäure über. Ich fand ebenfalls, dass ein Gemisch von 10 g. Benzil und 22 g. gepulv. KOH im Reagenzglas unter Ausschluss der

---

[1]) vgl. Schönberg, B. 56 *1640.*

[2]) Jour. Amer. Chem. Soc. 45 *1509.*

[3]) B. 56 *255.*

Feuchtigkeit bei 180° sich in 5 Min. zu 94% in Benzilsäure umlagert. In trockenem Nitrobenzol lagert sich obiges Gemisch bei 40° in 20 Min. quantitativ in Benzilsäure um. Auch fanden Evans und Dehn[1]), dass Benzil sowie Furil mit der äquivalenten Menge KOH in *absol.* Äther sich leicht und nahezu quantativ und ohne Nebenprodukte in Benzilsäure bzw. Furilsäure umlagern.

Bei allen diesen aufgezählten Versuchen verlief die Umlagerung also auch *ohne* OH - Gruppen und lieferte beinahe quantitative Ausbeuten, ganz im Gegenzatz zu Lachmans obiger Behauptung.

Die Umlagerung des Benzils in Benzilsäure kann auch mit Wasser allein, wenn auch langsam und in schlechter Ausbeute, herbeigeführt werden. So fand A. Jena[2]) bei 6—stündigem Erhitzen von 1 g. Benzil mit Wasser in zugeschmolzenem Rohr bei 200°, dass ein kleiner Teil in Benzilsäure verwandelt wurde, während $^3/_4$ des Benzils unverändert blieben. Auch bei tagelangem Erhitzen von Benzil mit Wasser am Rückflusskühler fand Lachman[3]) Benzilsäure in geringer Menge.

Gegen diese Versuche könnte man den Einwand erheben, dass die kleinen Mengen der Benzilsäure dem Alkali, das das Glas abgibt, ihre Entstehung verdanken. Nun fand aber Lachman, dass auch im Pyrexglas, das kein Alkali abgibt, sich unter den obigen Bedingungen etwas Benzilsäure bildet, wenn auch viel weniger als im gewöhnlichen Glase.

Klinger[4]) setzte Benzil in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur der Sonne aus und fand unter den gebildeten Produkten auch Benzilsäure. Lachman[5]) konnte diesen Befund Klingers bestätigen und fand, dass dabei die Reaktion äusserst langsam verlaufe, sodass aus 10 g. Benzil in 100 ccm. feuchtem Äther nach 3 Tagen noch keine Spur Benzilsäure enstanden war. Erst nach 15 Tagen entstanden 0,015 g. und nach 35 Tagen — 0,02 g. Belzilsäure.

---

[1]) Jour. Amer. Chem. Soc. 52 *252.*
[2]) A. 155 *78.*
[3]) Jour. Amer. Chem. Soc. 44 *331.*
[4]) B. 19 *1868.*
[5]) l. c.

Auch das Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel ist bei der Umlagerung von Bedeutung, wie aus nachstehenden Versuchen, die ich in Gemeinschaft mit D. Waldstein[1]) ausgeführt habe, hervorzugehen scheint.

Ein gut verriebenes Gemisch von 10 g. gepulvertem Benzil und 22 g. fein gepulvertem KOH blieb auch nach 4 monatlichem Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur unverändert. Als wir aber obigem Gemische etwas Nitrobenzol zusetzten und ebenfalls bei gewöhnl. Temperatur stehen liessen, da fanden wir nach ca 14 St. dass mehr als 80% des Benzils sich in Benzilsäure umgelagert hatte. Mit Nitrobenzol bei 40—43° war nach 20 Min. praktisch alles Benzil umgelagert, während mit Benzol unter den obigen Bedingungen nur 60% sich umlagerte.

Aber nicht blos die *Schnelligkeit* der Umlagerung hängt vom Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel ab, sondern davon hängt in hohem Masse auch das Mengenverhältnis der Benzilsäure und Benzoesäure zueinander ab. So fand Lachman[2]) dass bei winzigem Wassergehalt ein Ersatz des Äthers durch Alkohol von einem ansteigenden Ersatz der Benzilsäure durch Benzoesäure begleitet wird. Scheuing[3]) erklärt diesen Befund dadurch, dass das Additionsprodukt von KOH und Benzil durch Alkohol teilweise wieder in seine Komponenten zerlegt wird; ersetzt man aber einen Teil des Alkohols durch den indifferenten Äther, so verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten des Additionsproduktes und damit auch der Umlagerung.

Einige Worte noch über die Eigenschaften der Benzilsäure, die schon so oft erwähnt wurde. Die Säure stellt farblose Nadeln (aus Wasser) dar, die bei 150° schmelzen. Sie löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Äther. In konzentr. Schwefelsäure löst sich die Benzilsäure mit carmin-roter Farbe, die auf Zusatz von Wasser verschwindet. Nach Klinger[3]) rührt diese charakteristische

---

[1]) Ausführlicher soll über diese Versuche an anderer Stelle mitgeteilt werden.

[2]) Jour. Amer. Chem. Soc. 46 *780.*

[3]) B. 57 *1963.*

[4]) A. 389 *254.*

Färbung von der Bildung gefärbter Sulfosäuren, die sich in Wasser farblos lösen, her. Wie wir sehen werden, geben auch viele andere o - Diketone mit konzentr. Schwefelsäure ähnliche Färbungen.

Die Trennung der Benzilsäure von der Benzoesäure geschieht am leichtesten nach Staudinger[1]), indem man das Gemisch beider Säuren mit Ligroin kocht: während sich die Benzoesäure darin leicht auflöst, bleibt die Benzilsäure ungelöst.

Nach Klinger[2]) kann die Benzilsäure auch auf folgendem Wege gereinigt werden. Man löst sie in einem Alkohol - Benzol - Gemisch, setzt viel Wasser hinzu und schüttelt durch, dann scheidet sich nach einiger Zeit die Benzilsäure aus dem Benzol aus. Die Methode beruht auf der Tatsache, dass die Säure in reinem Benzol sich schwer löst, dagegen leicht in einem Benzol - Alkohol - Gemisch. Durch den Wasserzusatz wird dem Gemisch der Alkohol entzogen, und es scheidet sich daher aus dem Benzol die Säure aus.

4 - 4' - Dichlorbenzil lagert sich unter den üblichen Bedingungen in die 4 – 4' - Dichlorbenzilsäure um. [3]), Nadeln (aus Petroläther) vom Schmp. 102°, löst sich in konzentr. Schwefelsäure mit roter Farbe.

4 - 4' - Dibrombenzil liess sich nach Biltz[4]) beim Erwärmen mit alkoholischer Kali- bzw. Natronlauge *nicht* in die 4 - 4' - Dibrombenzilsäure umlagern. Dagegen aber fand Umlagerung bei zweitägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur statt. Die 4 - 4' - Dibrombenzilsäure stellt Nädelchen oder Prismen vom Schmp. 108—110° dar.

Auch *3 - 3' - Dichlorbenzil* lagert sich beim Erwärmen mit 5% - igem wässerigen KOH in die 3 - 3' - Dichlorbenzilsäure vom Schmp. 114—115° um[5]).

Dagegen aber lagert sich das *Nitrobenzil* beim Kochen

---

[1]) A. 356 *71.*
[2]) A. 389 *238.*
[3]) Montagne, Rec. 21 *21*, C. 1902 I *1012.*
[4]) B. 43 *1818.*
[5]) Klimont, Dissert, Heidelberg 1891 *39.*

mit alkoholischer Kalilauge *nicht* in die entsprechende Benzilsäure um, sondern zerfällt in ganz anderer Richtung[1])

Auch das *m - m' - Dinitrobenzil* mit wässerigen Alkalien in die entsprechende Benzilsäure umzulagern, gelang nicht[2]), auch nicht bei den verschiedenen Konzentrationen, bei gewöhnlicher wie bei erhöhter Temperatur, bei Anwesenheit sowie Ausschluss von Luft: in allen diesen Fällen entstanden nur teerartige Produkte.

p - Tolil, 4 - 4' - Dimethylbenzil, lagert sich beim Kochen mit wässerigem Kali bis zur vollständigen Lösung in die p - Tolilsäure, 4 - 4' - Dimethylbenzilsäure, um[3]).

Cuminil, 4 - 4' - Diisopropylbenbil, gibt nach Bösler[4]) beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge nur geringe Mengen von Cuminilsäure, 4 - 4' - Diisopropylbenzilsäure. Dagegen entsteht sie viel glatter, wenn man 10 g. KOH in 5 ccm. Wasser auflöst, die Lösung bis zur Bildung einer Kristallhaut einengt und in diese Schmelze 1 gr. Cuminil einträgt. Die Cuminilsäure stellt weisse Nadeln vom Schmp. 119—120° vor, die sich in konzentr. Schwefelsäure mit gelb - roter Farbe lösen.

Anisil, 4 – 4' – Dimethoxybenzil, wandelt sich nach Bösler[5]) beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge in Anisilsäure, 4 - 4' - Dimethoxybenzilsäure und Anissäure um; beim Schmelzen mit KOH lagert es sich quantitativ in Anisilsäure um. Dieselbe hat den Schmp. 164° und löst sich in konz. Schwefelsäure mit rot—violetter Farbe.

Phenetil, 4 - 4' - Diäthoxybenzil, lagert sich nach Vorländer[6]) beim $^1/_4$—$^1/_2$ - stündigem Erhitzen mit 33%-iger wässeriger Kalilauge in die Phenetilsäure, 4 - 4' - Diäthoxybenzilsäure, um. Dagegen fand Schönberg[7]), dass beim Arbeiten in der Wärme unter den sonst üblichen Bedingungen das Phenetil praktisch fast ausschliesslich 4—Äthoxybenzoesäure lie-

---

[1]) Zinin, A. Suppl. 3 *156* (1864—65).
[2]) Klinger und Martinoff, A. 389 *235.*
[3]) Gattermann, A. 347 *363,* ferner Vorländer, B. 44 *2461.*
[4]) B. 14 *325.*
[5]) B. 14 *327.*
[6]) B. 44 *2461.*
[7]) B. 56 *1638.*

fert; arbeitet man aber bei gewöhnlicher Temperatur und Luftabschluss, gewinnt man leicht die Phenetilsäure. Dieselbe kristallisiert aus Wasser und zeigt den Schmp. 202°; in konzentr. Schwefelsäure löst sie sich mit roter Farbe.

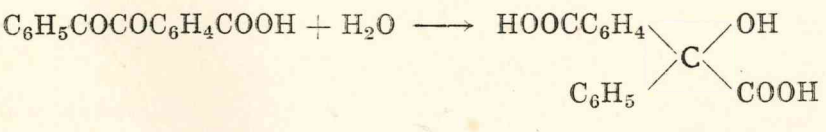
2 - 2' - Dimethoxybenzil ergibt beim Behandeln mit der Kalischmelze nicht die betreffende Benzilsäure, sondern Salicylsäure[1]). Dagegen lagert es sich, wie Schönberg und Keller[2]) fanden, beim Stehen in der Kälte in ätherischer Lösung mit alkohol. NaOH in die 2—2'—Dimethoxybenzilsäure um.

Analog lagert sich nach den letztgenannten Autoren unter den obigen Bedingungen das 3 - 3' - Dimethoxybenzil in die 3 - 3' - Dimethoxybenzilsäure um.

Veratril, 3 – 4 – 3' – 4' – Tetramethoxybenzil, lagert sich nach Vanzetti[3]) nur schwer in die Veratrilsäure, 3 - 4 - 3' - 4' - Tetramethoxybenzilsäure, um. Man muss nämlich mit alkohol. Kalilauge längere Zeit erhitzen, wobei die Ausbeute immer nur mässig ist.

3 – 4 - 5 – 3' – 4' – 5' - Hexamethoxybenzil dagegen lagert sich nach Marx[4]) beim 6 - stündigen Erhitzen mit 5% wässeriger Kalilauge quantitativ in Hexamethoxybenzilsäure um. Dieselbe kristallisiert aus heissem Wasser in farblosen langen Säulen vom Schmp. 175° (unter Gasentwicklung); in konzentr. Schwefelsäure löst sie sich mit einer tiefblauen Farbe, die bald in ein schmutziges Grün übergeht.

Ferner lagert sich die Benzil—o—carbonsäure (I) nach Graebe und Juillard[5]) durch KOH mit Leichtigkeit in Benzhydroldicarbonsäure (II) um:



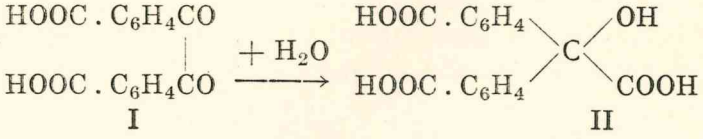
I II

---

[1]) Irvine, Meodie, Soc. 91 *541.*
[2]) B. 56 *1641.*
[3]) C. 1916 I *1143.*
[4]) A. 263 *255.*
[5]) B. 21 *2003.*

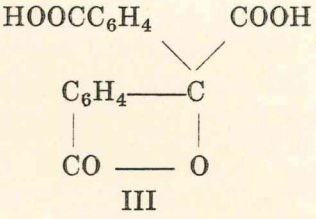
Obige Umlagerung erfolgt langsam schon in der Kälte. Benzhydroldicarbonsäure stellt Kristalle (aus verd. Alkohol) vor, die bei raschem Erhitzen bei 80—90° unter Zersetzung schmelzen; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser.

Auch die *Diphthalylsäure* (I), die eine o - Diketo - dicarbonsäure ist, lagert sich nach Graebe und Juillard[1]) bei 110—115° durch 4% NaOH in wenigen Minuten analog in die Benzhydroltricarbonsäure (II) um, nach dem Schema:



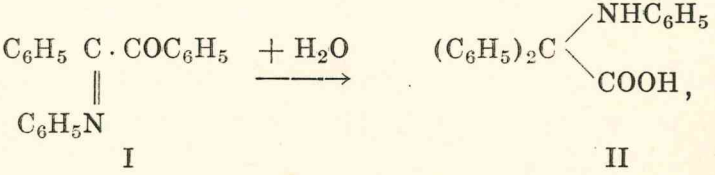
I II

das in Form des bei sehr raschem Erhitzen bei ca 170° sich zersetzenden Laktons (III) isoliert wurde.



III

Auch das Benzilanil (I) geht nach Reddelien und Daniloff[2]) eine analoge Umlagerung ein und liefert die Diphenyl - anilinoessigsäure (II), neben Benzilsäure:



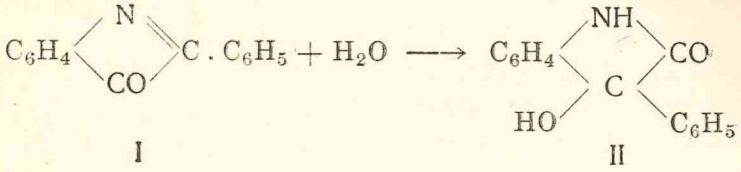
I II

Auch das Phenylindolon (I), das als cyklisches Derivat des Benzils anzusehen ist, liefert nach Kalb und Bayer[3]) beim

---

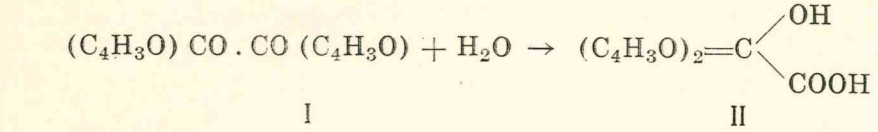
[1]) A. 242 *232.*
[2]) B. 54 *3133.*
[3]) B. 45 *2156.*

kurzen Erwärmen mit verd. alkohol. Natronlauge 3-Phenyl-dioxindol (II) in farblosen Nadeln vom Schmp. 213°:



I II

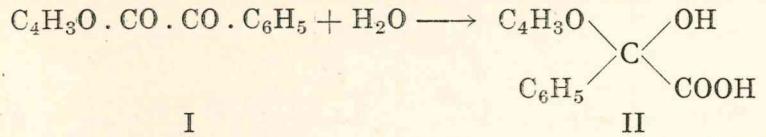
Auch *Furil* (I) lagert sich nach E. Fischer[1]) durch Erwärmen mit 15%-iger wässeriger Kalilauge bei etwa 80° in die Furilsäure (II) um:



I II

Dieselbe Säure entsteht nach Evans und Dehn[2]) durch Stehenlassen eines Gemisches äquivalenter Mengen Furil und NaOH in trockenem Äther. Die Furilsäure stellt eine leicht veränderliche Substanz vor, die sich beim Erhitzen bis 100° vollständig zersetzt. Auch das *Monobrom*—sowie *Dibromfuril* lagern sich in der Wärme durch Alkalien leicht in die entsprechenden gebromten Furilsäuren um[3]).

Trägt man 2 g. *Benzfuril* (I) allmählich in eine auf ca 60° erhitzte Lösung von 5 g. KOH in 40 ccm. Wasser ein, so löst es sich beim Umschütteln rasch auf, indem es sich in die Benzfurilsäure (II) umlagert[4]):



I II

Die Benzfurilsäure stellt farblose Prismen (aus Äther—Ligroin) vor, die bei 108° sich braun färben und bei wenig höherer Temperatur unter starkem Aufschäumen sich zer-

---

[1]) A. 211 *222.*
[2]) Jour. Amer. Chem. Soc. 52 *254.*
[3]) Fischer l. c.
[4]) l. c.

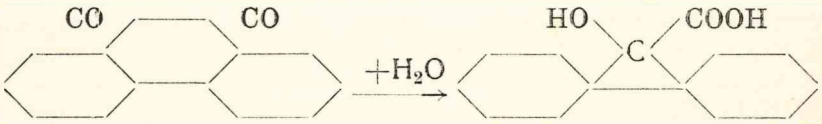
setzen. In konzentr. Schwefelsäure löst sie sich mit rotvioletter Farbe, die nach kurzer Zeit in blau - violett übergeht.

Dagegen aber gelang es *nicht,* die nachstehenden o—Diketone in die betreffenden Benzilsäuren umzulagern.

So gab das *Piperil* beim Schmelzen mit KOH neben Harz nur Piperonylsäure, aber *keine* Piperilsäure. Dieselben Produkte entstanden auch bei andauerndem Kochen von Piperil mit alkohol. Kalilauge. Wässerige 20% - ige Kalilauge blieb auf Piperil auch bei mehrstündigem Kochen ganz ohne Wirkung[1]).

Analog lagert sich nach Evans[2]) das *Benzoylformaldehyd,* das ja ebenfalls 2 benachbarte CO - Gruppen enthält, beim Behandeln mit verd. NaOH oder Kalkwasser glatt in r - Mandelsäure um, nach dem Schema:

Ausser den besprochenen Verbindungen gehen auch noch eine ganze Reihe von o - Chinonen eine der Benzilsäure ähnliche Umlagerung ein. So stellten Bayer und Friedländer[3]) zuerst fest, dass beim Kochen von *Phenanthrenchinon* mit Natronlauge Diphenylenglykolsäure entsteht:



(weitere Literatur über die Umlagerung des Phenanthrenchinons in Diphenylenglykolsäure, sowie die dabei enstehenden Nebenprodukte vgl. Anschütz und Japp, B. 11[211]; Anschütz und Schultz, A. 196[47], H. Klinger, A. 389[238]; Staudinger, B. 39[3062]).

---

[1]) Biltz und Wienands, A. 308 *12,* vgl. ferner auch Perkin, Soc. 59 *164* (1891).

[2]) C. 1905 I *1092.*

[3]) B. 10 *126; 534.*

Die Diphenylenglykolsäure stellt weiss - gelbliche Kristalle vor, die bei 166—167° schmelzen.

Nach Schmidt und Bauer[1]) lagern sich auch nachstehende Phenanthrenchinon - Abkömmlinge beim kurzen Erwärmen mit wässerigem KOH bzw. NaOH auf 50—60° in die entsprechenden Diphenylenglykolsäuren (Derivate der 9 - Oxy - -fluoren - carbonsäure - 9), um.

So ergab das 2 - Nitrophenanthrenchinon die 2 - Nitro - diphenylenglykolsäure [2 - Nitro - 9 - oxy - fluoren - carbonsäure (9)] (I), gelb - braune Prismen vom Schmp. 160—161°, die in kalter konzentr. Schwefelsäure smaragdgrün und dann tief blau - violett wird.

Das 4 - Nitrophenanthrenchinon ergab bei der Umlagerung die 4 - Nitro - diphenylenglykolsäure (II), Nadeln vom Schmp. 156—158°, lösen sich in kalter konzentr. Schwefelsäure mit braun - gelber Farbe, die beim Erwärmen zunächst grün, dann kornblumenblau wird.

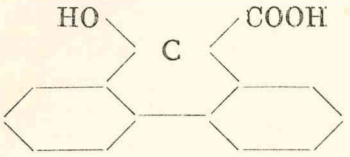
Das 2 - 7 - Dinitrophenanthrenchinon lieferte die 2 - 7 - Dinitro - diphenylenglykolsäure (III), Nadeln, die bei ca 130° sich rot - braun färben und bei ca 260° unter Gasentwicklung schmelzen; löst sich in konzentr. Schwefelsäure braungelb und wird beim Erwärmen tief braun.

Das 4 - 5 - Dinitrophenanthrenchinon lagert sich in die 4 - 5 - Dinitrodiphenylenglykolsäure (IV) um; bräunlich - gelbe Nadeln, die bei ca 140° unter Zerzetzung schmelzen. Löst sich in konzentr. Schwefelsäure mit rotgelber Farbe, die beim Erwärmen bleibend purpur - rot wird. Das 2 - Bromphenanthrenchinon liefert die 2 - Brom - diphenylenglykolsäure (V), Nadeln vom Schmp. 213°, löst sich in konzentr. Schwefelsäure mit blau—grüner Farbe.

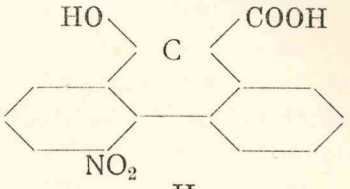
Das 2—7—Dibromphenanthrenchinon liefert die 2—7—Dibrom—diphenylenglykolsäure (IV), Nädelchen vom Schmp. ca 280° (unter Zersetzung). Das 7 - Brom - 2—nitrophenanthrenchinon lieferte die 7—Brom—2—nitrodiphenylenglykolsäure (VII); rotbraunes Pulver, zersetzt sich von ca 160° an und schmilzt bei 30° unter stürmischer Zersetzung. Löst

[1]) B. 38, *3737* f.

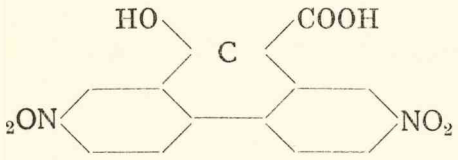
sich in konzentr. Schwefelsäure mit rot—brauner Farbe, die beim Erwärmen violett wird.



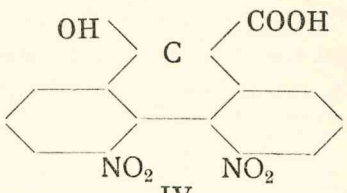
I



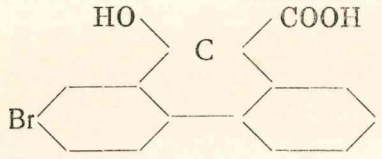
II



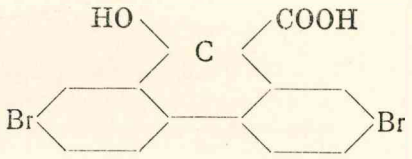
III



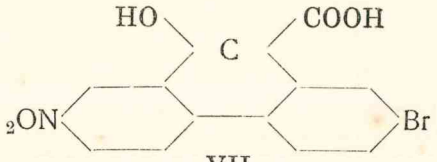
IV



V



VI

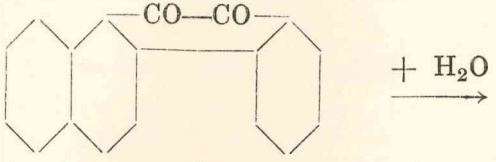


VII

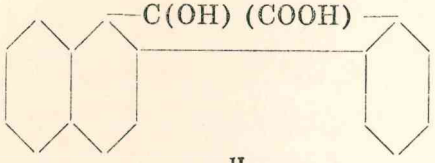
Bei der Umlagerung des Phenanthrenchinons und seiner Abkömmlinge stellte sich heraus, das Nitrogruppen die Umlagerung erleichtern: während das Phenanthrenchinon selbst sich ziemlich schwer erst bei 80° umlagert, lagern sich das 2— bzw. 4—Nitrophenanthrenchinon schon bei 50° bzw. 65° und das 2—7— bzw. 4—5—Dinitrophenanthrenchinon schon bei 15° um. Dieses Verhalten trifft bei den Nitrobenzilen, wie wir oben sahen, nicht zu.

Auch die Anwesenheit von Brom im Molekül scheint die Umlagerung des Phenanthrenchinons zu erleichtern.

Auch das *Chrysenchinon* (I) wird nach Eug. Bamberger und J. Kranzfeld[1]) durch Alkalien in Chrysoglykolsäure (II) umgelagert:

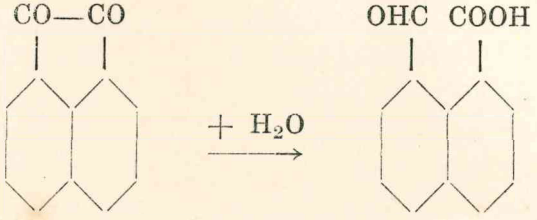


I



II

Auch das *Acenaphthenchinon,* als ein o - Chinon, lagert sich, nach Graebe und Gfeller[2]), beim Erwärmen mit 30—35%-igem KOH bzw. NaOH zur Naphthaldehydsäure um:

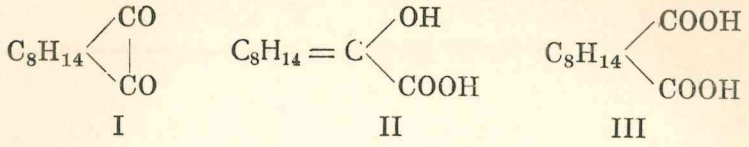


Die beim Phenanthrenchinon und seinen Abkömmlingen so glatt verlaufende Umlagerung versagt aber bei den nachstehenden o - Chinonen entweder ganz oder nimmt einen abnormen Verlauf.

So gelingt es nach Claisen und Manasse[3]) *nicht* das *Campherchinon* (I) durch eintägiges Kochen mit alkohol. Kalilauge in die entsprechende Oxysäure (II) überzuführen, vielmehr entsteht hierbei nur Camphersäure (III):

---

[1]) B. 18 *1931.*
[2]) A. 276 *9;*
[3]) A. 274 *86;*



I II III

Analog lieferte nach Bamberger u. Hooker[1]) das *Retenchinon* $C_{16}H_{16}<\begin{matrix}CO\\|\\CO\end{matrix}$ beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge *nicht* die entsprech. Oxysäure, sondern die Retendiphensäure, $C_{16}H_{16}<\begin{matrix}COOH\\\\COOH\end{matrix}$. Es ist aber falsch, wenn Autoren meinen, die Entstehung dieser Säure sei durch Reduktion und nachfolgende Oxydation zu erklären. Ihre Entstehung ist vielmehr sicherlich genau wie die Benzoesäurebildung bei der Benzilsäure—Umlagerung zu erklären.

Ausser den o—Diketonen lagern sich auch einige Benzoine mehr oder weniger leicht in die entsprech. Benzilsäuren um. Dabei tritt nämlich zunächst in der alkalischen Lösung durch den Luftsauerstoff Oxydation des Benzoins zum Benzil ein, das dann wie üblich die Benzilsäure-Umlagerung, eingeht. Das Benzoin *selbst* aber erleidet keine Benzilsäure-Umlagerung wie es in der älteren Literatur irrtümlicherweise angegeben wird. So fand Klinger[2]), dass beim 6—7-stündigem Erhitzen von Benzoin mit wässeriger Kalilauge im Wasserstoffstrom das Benzoin fast quantitativ unverändert blieb, dagegen aber wurde beim Arbeiten im Sauerstoff-Strom fast quantitativ Benzilsäure erhalten.

Auch Knoevenagel und Arndts[3]) fanden, dass das Benzoin auch beim 10 - stündigen Kochen mit 30% - iger Kalilauge bei 100° und Luftabschluss unverändert bleibt. Erst bei viel höherer KOH—Konzentration (60—80%) und höherer Temperatur tritt auch unter Luftabschluss neben Benzoesäure Benzilsäure in geringen Mengen auf, die aber *nicht* vom

---

[1]) A. 229 *119;*

[2]) B. 19 *1867*, vgl ferner Klinger, A. 389 *263* und Lachman, Jour. Amer. Chem. Soc. 45 *1530.*

[3]) B. 35 *1983.*

Benzoin herrühren, sondern von dem Benzil, das unter den obigen Bedingungen aus dem Benzoin nach der Gleichung:

$$C_6H_5CHOH\,COC_6H_5 = H_2 + C_6H_5COCOC_6H_5$$

entstanden ist.

Analog erhielt Gisiger[1]) aus p - p' - Dimethylbenzoin beim Kochen mit 20%-iger wässeriger Kalilauge unter Durchleiten eines kräftigen Luftstromes die p - p' Dimethylbenzilsäure.

Die Umlagerung in die Benzilsäuren wird oft von charakteristischen Färbungen begleitet. So bemerkte schon Liebig, dass bei der Benzilsäure—Umlagerung mit alkohol. Kali eine Violettfärbung auftritt. Auch die anderen o - Diketone geben bei der Umlagerung ähnliche Färbungen. So gibt das Cuminil eine grau - schwarze Färbung, die beim Umschütteln verschwindet[2]). Auch bei der Umlagerung der Benzil - o - carbonsäure tritt vorübergehende Rotfärbung[3]), bei der Piphthalylsäure—ebenfalls vorübergehende Rotfärbung auf[4]). Nach Bamberger[5]) geben überhaupt alle Verbindungen mit benachbarten CO - Gruppen in alkohol. Lösung mit einem Tropfen KOH bei möglichstem Luftabschluss dunkle Färbungen, die beim Schütteln mit Luft wieder verschwinden.

Die bei der Benzilsäure—Umlagerung auftretende Färbung brachte auf den Gedanken, sie könne mit der Umlagerung irgendwie zusammenhängen. Hantzsch und Glower[6]) gelang es, die farbige Substanz zu isolieren, und sie zeigten, dass

$$C_6H_5C(OH)COC_6H_5,$$

es sich hierbei um ein Benzilaldol, | han-

$$C_6H_4COCOC_6H_5$$

delt, das *kein* Zwischenprodukt bei der Benzilsäure—Umlagerung ist.

Auch Scheuing[7]) erwog die Möglichkeit, der Farbstoff könnte ein Zwischenprodukt der Umlagerung darstellen. Er

---

[1]) B. 39 *3599.*
[2]) Bösler, B. 14 *325.*
[3]) Graebe und Juillard, B. 21 *2003.*
[4]) A. 242 *232.*
[5]) B. 18 *865.*
[6]) B. 40 *1519.*
[7]) B. 56 *252.*

fand aber, dass Benzil durch konzentr. methylalkoholisches Kali *ohne* Violettfärbung in 2—3 Min. in Benzilsäure sich umlagert.

Nun ist aber auf den Umstand hinzuweisen, dass, wie oben bereits bemerkt wurde, die bei der Umlagerung auftretende Färbung bei manchen Benzilen nur vorübergehender Natur ist. Auch tritt bei der Umlagerung des einfachen Benzils unter Umständen bloss eine *vorübergehende* Färbung auf. Als ich nämlich ein Gemisch von 1 Teil Benzil und 2 Teilen KOH trocken erhitzte, da trat eine Dunkelfärbung auf, die alsbald verschwand, auch beim Arbeiten in einer CO_2 - Atmosphäre. Ebenfalls bei Zusatz von Pyridin zum obigen Gemisch tritt bei Zimmertemperatur eine vorübergehende Färbung auf. Als ich dem obigen Gemisch Benzaldehyd zusetzte, trat sehr bald eine dunkel - blaue Färbung auf, die alsbald verschwand. Diese *vorübergehende* tief - blaue Färbung bei Zusatz von Benzaldehyd nahm ich wahr auch beim Arbeiten in einer N_2—Atmosphäre und in Eis - Kochsalz - Gemisch. Auch bei Zusatz von Acetaldehyd zum obigen Gemisch sah ich das Auftreten einer vorübergehenden dunkel - blauen Färbung.

In allen diesen Fällen hielt sich die Färbung nur kurze Zeit und verschwand alsbald, besonders schnell beim Umschwenken. Nun kann diese *vorübergehende* Färbung *nicht* mit der obigen Färbung, die vom beständigen von Hantzsch und Glower isolierten Benzilaldol herrührt, identisch sein. Ich bin vielmehr der Meinung, dass das Auftreten dieser vorübergehenden Färbung mit der Umlagerung zusammenhängt. Diese Erscheinung stünde im Einklang mit der vorübergehenden Bildung eines Stilbendiol - Produktes, wie ich bei meiner Erklärung der Benzilsäure—Umlagerung annehme, da diese tatsächlich gefärbt sind[1]).

---

[1]) vlg. Staudinger und Binkert., Helv. Chim. Act. 5 *703*.

K. Daukšas

Šarminių metalų osmenatai

Šarminių metalų osmenatai

Istorinė apžvalga

Osmio tetroksidą OsO_4 pagamino Tennant'as 1804 mt. Jį, kaipo chemišką individą, tyrinėjo Vauguelin'as 1814 mt. Nors Vauguelin'as savo darbais ir bandė įrodyti rūgštišką OsO_4 prigimtį, bet dar ilgą laiką po to klausimas pasiliko ginčitinu, nes nei Vauguelin'ui, nei kitiems chemikams nepavyko pagaminti OsO_4 atatinkančią rūgštį ir tos rūgšties druskų. 1915 mt. Čugajev'as[1]) susidomėjo OsO_4 ir savo darbais įrodė jį turinti rūgštišką prigimtį. Čugajev'as pagamino visą eilę OsO_4 junginių su organiniais šarmais, kaip piridinas, chinolinas ir kiti, taipgi ir su neorganiniais šarmais, kaip KOH, RbOH ir CsOH. Čugajev'as tvirtina, kad OsO_4 junginiai su neorganiniais šarmais, net izoliuoti nuo CO_2 ir H_2O, nėra pastovūs, ir todėl nesą galima tiksliai jų sudėtis nustatyti. Čugajev'as pasitenkino tik osmio valentingumą juose nustatęs ir be to tarpusavį osmio ir šarminio metalo santykį. Čugajev'as šiuos junginius rašo šiaip: $OsO_4 . 2KOH$, $OsO_4 . RbOH$ ir t. .t ir vadina atatinkamų metalų osmenatais (čia paduoti kalio ir rubidžio osmenatai). Iš Tšugajev'o darbų aprašymo matyti, kad osmenatai gaminti veikiant atatinkamu šarmu OsO_4 vandens tirpaluose. Taip gauti osmenatų tirpalai buvę atšaldomi, ir išsikristalinę osmenatai džiovinami fosforo pentoksidu. Taip pagaminti osmenatai buvę tamsiai raudonos spalvos, nepastovūs, šios sudėties: $OsO_4 . 2KOH$, $OsO_4 . RbOH$, $OsO_4 . CsOH$, $2OsO_4 . CsOH$.

1925 mt. Kraus'as ir Wilkens'as[2]) dirbadami su OsO_4 pakartojo ir Tšugajev'o darbą, bet minėtu būdu pagaminti osmenatų jiems nepavyko. Osmenatų jie pagamino tik veikdami atatinkamų šarmų konc. tirpalus baltąja OsO_4 modifikacija

---

[1]) E. Fritzmann, Z. anorg. Chem., 1928, *172*, 213.

[2]) F. Kraus u. D. Wilken, Z. anorg. Chem., 1925, *145*, 151.

(geltonoji OsO_4 modifikacija yra mažai aktinga). Jie pagamino šių osmenatų: OsO . 2CsOH, OsO_4 . 2KOH, OsO_4 . . $2NH_4OH$ ir OsO . $Ba(OH)_2$. Wilken'as ir Kraus'as taip, kaip ir Čugajev'as osmenatams priskiria tų pačių savybių ir juos analizavo vienodai. Šarminius metalus nustatinėjo analizinėj chemijoj žinomais metodais chloridų ar sulfatų pavidalu. Osmį redukuodavo vandeniliu iki metalo. Osmio valentingumą nustatinėjo iš osmenato oksidinančio veikimo — išskirtą iš kalio jodido jodą, titruodavo natrio tiosulfatu.

Metodinė darbo dalis

Mano tikslas buvo pagaminti visų šarminių metalų osmenatus ne iš OsO_4, bet iš atatinkamų metalų osmiatų, kaip K_2OsO_4[3]), Na_2OsO_4 ir t. t., juos oksidinant. Čia paduoti kalio ir natrio osmiatai (Os 6 – valentis) oksidinami turėtų virsti osmenatais (Os 8 – valentis), nes visi osmio junginiai lengvai duodasi oksidinami. Oksidinančia priemone pasirinkau ozoną, kuris, mano manymu, patogus tuo, kad neužteršia preparatų. Oksidinant ozonu buvo imama į mažą mėgintuvėlį atatinkamo osmiato ir pridedama vandens tik tiek, kad osmiatas su vandeniu sudarytų skystą košelę, kurią, stiklo vamzdeliu eidamas ozonas, veikia šitaip:

$$K_2OsO_4 + O_3 + H_2O = OsO_4 \cdot 2KOH + O_2.$$

Visų šarminių metalų osmiatai buvo oksidinami ozonu tiek gryni, tiek ir prie jų pridėjus atatinkamų šarmų. Ozoninimui buvo imama apie 0,5 gr. osmiatų ir apie 0,3 gr. vandens. Ozonas buvo leidžiamas (greitis. 3 burbuliukai į sek.) pagamintas „Siemens" ozonizatoriumi pradžioj iš penkių vėliau iš trijų elementų.

Visi šarminių metalų osmiatai yra spalvoti, ir ozono veikiami keičia spalvą. Iš osmiatų spalvos pakitėjimo buvo sprendžiama apie jų oksidacijos pabaigą. Okcidacijai pasibaigus gauti osmenatų tirpalai kartu su neištirpusiais kristalais buvo aušinami 1 val. prie 0°C ir išsiskyrusieji kristalai skiriami iš tirpalo nuspaudžiant juos ant koringos deginto molio lėkštės. Gautieji kristalai, tris kartus praplauti, keliais lašais

[3]) Ruff u. Bornemann, Z. anorg. Chem., 1920, *65*, 429.

ataušinto iki 0°C vandens, buvo tirpinami 100 cm^3 vandens matavimo kolbutėj. 50 cm^3 gauto tirpalo buvo vartojama osmio valentingumui likusioji tirpalo dalis osmio ir atatinkamo šarminio metalo kiekiams nustatyti.

Osmio valentingumą nustatydamas rėmiausi[4]) 8 – valenčio osmio savybe oksidinti parūgštintą KJ tirpalą ir išskirti palaidą jodą. Taip, pav., veikia kalio osmenatas:

$$OsO \cdot 2KOH + 4KJ + 10HCl = OsCl_4 + 2J_2 + 6KCl + 6H_2O.$$

Buvo imama 3 gr. KJ ir ištirpinama 100 cm^3 $\frac{2}{N}$ HCl.

Išskirtas jodas buvo titruojamas $\frac{N}{10}$ $Na_2S_2O_3$ tirpalu ir iš to apskaitomas osmio valentingumas osmenate, pav.:[5])

Osmio rasta 0,1219 gr.

$\frac{N}{10}$ $Na_2S_2O_3$ suvartota 25,54 cm^3,

0,1219 gr. osmio išskirtą jodą nutitruoja 25,70 cm^3 $Na_2S_2O_3$, iš čia osmio valentingumas:

$$\frac{25,54}{25,70} \cdot 4 + 4 = 7,78,$$

nes 8 - valentis osmis, oksidindamas jodą, pats virsta 4 - valenčiu ($OsCl_4$).

Osmio ir šarminio metalo kiekiams nustatyti paimtame osmenato tirpale (50 cm^3) buvo ištirpinama tiksliai pasvertas (apie 0,5 gr.) kalio ar natrio karbonato kiekis, kuriame K ar Na kiekis %%-čiais iš anksto buvo nustatomas. Taip gauti osmenatų ir korbonatų tirpalai buvo sausai išgarinami platinos tigliuje ant vandens tynės ir vandenilio srovėj kaitinami 30 min. iki silpnai raudonos kaitros:

$$OsO_4 \cdot 2KOH + 4H_2 = Os + 2KOH + 4H_2O.$$

Gautieji smulkaus metalinio osmio, karbonatų ir hidroksidų mišiniai, apipylus juos 50 cm^3 karšto dest. vandens, buvo

---

[4]) E. Fritzmann, Z. anorg. Chem., 1928, *172*, 213.

[5]) Pavyzdys paimtas iš pirmojo ličio osmenato analizio, žiūr. ličio osmenato analizį.

filtruojami pro pasvertą stiklinį filtrą (Jena 1 G 3 < 7). Pilnai perplovus karštu dest. vandeniu buvo osmis džiovinamas vandenilio srovėj prie 100°C iki pastovaus svorio.

Aukščiau suminėtu būdu gautas osmio filtratas parūgštinus chloro vandenilio rūgštimi, jei metalai nustatomi chloridų pavidalu, ar sieros rūgštimi, jei nustatomi sulfatų pavidalu, buvo sausai išgarinamas platinos lėkštėj ant vandens tynės. Platinos lėkštėje likusi druska atsargiai kaitinama iki pastovaus svorio. Iš gautųjų chloridų ar sulfatų kiekių apskaitomas atatinkamų šarminių metalų kiekis.

Tarpusavis osmio ir atatinkamo šarminio metalo santykis apskaitomas iš gautų atatinkamų metalų kiekių, pav.:[6])

Kalio gauta 0,0396 gr.
Osmio „ 0,0927 gr.
„ atom. svoris 190,9.
Kalio „ „ 39,104.

$$Os : K = 1 : \frac{190,9 \cdot 0,0396}{0,0927 \cdot 39,104} = 1 : 2,04 .$$

Analizių duomenys

A. Ličio osmenatas.

I. Ozoninta 0,5 gr. $Li_2Os\ O_4$.
Osmio gauta 0,1219 gr.
Li_2SO_4 „ 0,0713 gr.
Kas atatinka ličio 0,0090 gr.

Tarpusavis osmio ir ličio santykis:

$$0,1219(Os) : 0,0090(Li) = 1 : 2,03.$$

$\frac{N}{10} Na_2S_2O_3$ suvartota 25,54 cm^3

0,1219 gr. Os išskirtą J nutitruoja 25,70 cm^3 $\frac{N}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

Iš čia osmio valentingumas:

$$\frac{25,54}{25,70} \cdot 4 + 4 = 7,98.$$

---

[6]) Pavyzdys paimtas iš antrojo kalio osmenato analizio, žiūr. kalio osmenato analizį.

II. Ozoninta 0,5 gr. Li_2OsO_4 + 0,1 gr. LiOH.
Osmio gauta 0,1280 gr.
Li_2SO_4 „ 0,0748 „
Kas atatinka ličio 0,0094 „
$\frac{N}{10}$ $Na_2S_2O_3$ suvartota 26,9 cm^3.
Osmio valentingumas: 7,96
Os : Li = 1 : 2,02.

Remiantis analiziu ličio osmenatui tenka priskirti OsO_4 . . 2LiOH sudėties formulė.

B. Natrio osmenatas.

I. Ozoninta 0,5 gr. Na_2OsO_4.
Osmio gauta 0,0432 gr.
NaCl „ 0,0270 „
Kas atatinka Na 0,01065 „
$\frac{N}{10}$ $Na_2S_2O_3$ suvartota 8,85 cm^3.
Os : Na = 1 : 2,04.
Os valentingumas: 7,91.

II. Ozoninta 0,5 gr. Na_2OsO_4 + 0,1 gr. NaOH
Osmio gauta 0,0734 gr.
NaCl „ 0,0457 „
Kas atatinka Na 0,0180 „
$\frac{N}{10}$ $Na_2S_2O_3$ suvartota 15,05 cm^3
Os : Na = 1 : 2,03
Os valentingumas: 7,92.

Iš analizių duomenų natrio osmenatui tenka OsO_4 . 2NaOH formulė.

C. Kalio osmenatas.

I. Ozoninimui imta 0,5 gr. K_2OsO_4.
Osmio gauta 0,1176 gr.
KCl „ 0,1031 „
Iš čia K 0,0541 „
Os : K = 1 : 2,2.

II. Ozoninimui imta 0,5 gr. K_2OsO_4.

Osmio gauta	0,0927 gr.
K_2SO_4 „	0,0878 „
Iš čia K	0,0396 „

$\frac{N}{10}$ $Na_2S_2O_3$ suvartota 19,0 cm^3.

Os : K = 1 : 2,09.

Os valentingumas: 7,91.

III. Ozoninimui imta 0,5 gr. K_2OsO_4 + 0,1 gr. KOH,

Osmio gauta	0,1205 gr.
KCl „	0,0969 „
Iš čia K	0,0508 „

$\frac{N}{10}$ $Na_2S_2O_3$ suvartota 24,88 cm^3.

Os : K = 1 : 2,06.

Os valentingumas: 7,94.

Iš analizių duomenų kalio osmenatui tenka OsO . 2KOH formulė.

D. Rubidžio osmenatas.

I. Ozoninimui imta 0,5 gr. Rb_2OsO_4.

Osmio gauta	0,0938 gr.
RbCl „	0,1251 „
Iš čia Rb	0,0884 „

$\frac{N}{10}$ $Na_2S_2O_3$ suvartota 19,2 cm^3

Os : Rb = 1 : 2,1.

Os valentingumas: 7,91.

II. Ozoninta 0,5 gr. Rb_2OsO_4 + 0,3 gr. RbOH.

Osmio gauta	0,0782 gr.
RbCl „	0,1043 „
Iš čia Rb	0,0753 „

$\frac{N}{10}$ $Na_2S_2O_3$ suvartota 16,25 cm^3.

Os : Rb = 1 : 2,14.

Os valentingumas: 7,97.

III. Ozoninta 0,5 gr. Rb_2OsO_4 + 0,3 gr. RbOH.

Osmio gauta		0,1043 gr.
RbCl	„	0,1383 „
Iš čia	Rb	0,0979 „

$\frac{N}{10}$ $Na_2S_2O_3$ suvartota 21,55 cm³.

Os : Rb = 1 : 2,09.

Os valentingumas: 7,95.

Iš analizių duomenų rubidžio osmenatui tenka OsO_4 . . 2RbOH formulė.

E. Cezio osmenatas.

I. Ozoninta 0,5 gr. $CsHOsO_4$ + 0,4 gr. CsOH.

Osmio gauta		0,0875 gr.
CsCl	„	0,0777 „
Iš čia	Cs	0,0613 „

$\frac{N}{10}$ $Na_2S_2O_3$ suvartota 18,1 cm³.

Os : Cs = 1 : 1,01.

Os valentingumas: 7,95.

II. Ozoninta 0,5 gr. $CsHOsO_4$.

Osmio gauta		0,0994 gr.
CsCl	„	0,0893 „
Iš čia	Cs	0,0705 „

$\frac{N}{10}$ $Na_2S_2O_3$ suvartota 21,05 cm³.

Os : Cs = 1 : 1,02.

Os valentingumas: 8,01.

III. Ozoninta 0,5 gr. $CsHOsO_4$.

Osmio gauta		0,1044 gr.
CsCl	„	0,0974 „
Iš čia	Cs	0,0769 „

$\frac{N}{10}$ $Na_2S_2O_3$ suvartota 21,8 cm³.

Os : Cs = 1 : 1,05.

Os valentingumas: 7,99.

Iš analizių duomenų cezio osmenatui tenka OsO_4 . CsOH formulė.

Oksidinant ozonu pagamintų osmenatų sudėtis, kaip rodo analizių daviniai, nepriklauso nuo atatinkamų šarmų pertekliaus. Osmenatų savybės taipgi palieka tos pačios. Li, Na, K ir Rb osmenatai gavosi bendros formulės OsO_4 . 2MeOH, kur Me reiškia vieną minėtų elementų. Cezio osmenatas turi OsO_4 . CsOH formulę ir tuo skiriasi iš kitų osmenatų. Cezio osmenatui gaminti paimta cezio hidro osmiatas, nes pastarasis gaunamas be ypatingų sunkumų.

Skirtinga cezio osmenato sudėtis, reikia manyti, priklauso išimtinai cezio savybei sudaryti vien metalines druskas. Cezis linkęs lengviau sudaryti pavyzdžiui $SsHSO_4$, ar $CsHOsO_4$, kaip kiti šarminiai metalai. Cezio vien metalinės druskos yra žymiai pastovesnės už atatinkamas kitų šarminių metalų druskas. Tai, tur būt, cezio didelio atominio svorio pasėka.

Mano pagamintieji visų šarminių metalų osmenatai turėjo panašių savybių. Visi buvo tamsiai raudonos spalvos su oranžiniu atspalviu. Oranžinis atspalvis sipniausias ličio osmenate ir stiprėja, didėjant šarminio metalo atominiam svoriui. Visi lengvai tirpo vandeny. Silpni tirpalai buvo geltonos spalvos. Didinant osmenato koncentraciją, spalva tamsėja iki tamsiai raudonos, vyšninės. Tirpalai izoliuoti nuo CO_2 laike trijų parų pakitėjimo žymių neparodė. Sausi osmenatai ir izoliuoti nuo CO_2 ardėsi, išskirdami stipriai kvepiantį OsO_4, todėl pilnai išdžiovinti nesidavė. Sausi osmenatai, lygiai kaip ir jų vandens tirpalai, stiprūs oksidintojai, ir vos susisiekę su organinėmis medžiagomis jas ardo, ir osmis išsiskiria juodo OsO_2 pavidalu.

Analizių duomenų lentelė.

Pavadinimas		Ličio osmenatas	Natrio osmenatas	Kalio osmenatas	Rubidžio osmenatas	Cezio osmenatas
Formulė		OsO_4. .2LiOH	OsO_4. .2NaOH	OsO_4. .2KOH	OsO_4. .2RbOH	OsO_4. CsOH
Osmio santykis su šarminiu metalu Os:Me	analiziu rasta	1 : 2,03 1 : 2,02	1 : 2.04 1 : 2,03	1 : 2,2 1 : 2,09 1 : 2,06	1 : 2,1 1 : 2,14 1 : 2.09	1 : 1,01 1 : 1,01 1 : 1,05
	iš formulės	1 : 2	1 : 2	1 : 2	1 : 2	1 : 1
Osmio valentingumas	analiziu rasta	7,98 7,96	7,91 7,92	7,94 7.91	7.91 7,97 7,95	7,95 8,01 7, 9
	iš formulės	8	8	8	8	8
Spalva		Tamsiai raudona su oranžiniu atspalviu didėjančiu cezio link.				

Aanlizių duomenims palyginti paduodu Kraus'o ir Wilkens'o[7]) kitu būdu pagamintų osmenatų duomenis:

Formulė	OsO_4.2KOH	OsO_4.RbOH	OsO_4.CsOH	OsO_4.2CsOH
Tarpusavis osmio ir šarm. metal. santykis Os : Me	1 : 2,08 1 : 2,14 1 : 2,09 1 : 2,06	1 : 1,02	1 : 1,05	1 : 2,07 1 : 2,015 1 : 1,98

Be šioj lentelėj pažymėtų osmenatų yra žinomas Čugajev'o pagamintas junginys sudėties $2OsO_4$. CsOH.

Analizių duomenys rodo, kad osmenatuose gaunama palyginti permaža osmio ir perdaug atatinkamo šarminio metalo, tur būt todėl, kad osmenatai būdami nepastovūs visą laiką išskiria OsO_4 ir tuo sumažina jo kiekį.

Osmio valentingumas gautas nepilni 8, taipogi, tur būt, dėl tos pat priežasties.

[7]) F. Kraus. u. D. Wilken, Z. anorg. Chem. 1925, *145*, 164.

IŠVADOS.

1. 6-valenčio osmio junginius (osmiatus) ozonas paverčia 8—valenčio osmio junginiais (osmenatais).

2. Osmenatai kristalinasi tik iš labai koncentruotų tirpalų, juos aušinant žemiau 0°C.

3. Pagaminta šitokių osmenatų: OsO_4 . 2LiOH, OsO_4 . . 2NaOH, OsO_4 . 2KOH, OsO_4 . 2RbOH, OsO_4 . CsOH. Čia suminėtieji Na, Li ir Rb osmenatai lieratūroje nėra aprašyti.

4. Veikiant ozonu osmiatus kartu su atatinkamais šarmais, gaunama tokių pat osmenatų, kaip ir nepridėjus šarmų, tik pats oksidinimas vyksta daug lėčiau.

5. Mano pagamintieji osmenatai savo savybėmis labai panašūs: raudonos spalvos su oranžiniu atspalviu, kuris stiprėja didėjant šarminio metalo atominiam svoriui. Visi jie nepatvarūs, ypač džiovinami; patvarumas didėja, didėjant atatinkamo šarminio metalo bazingumui.

Šis darbas atliktas V. D. Universiteto Neorg. Chem. Laboratorijoj, kaipo tolesnė tąsa mano diplominio darbo, kuris buvo vėlionies prof. F. Butkevičiaus vadovaujamas.

SUMMARY.

Alkaline metals of osmic acid as for instance Me_2OsO or $MeHOsO_4$ oxidising in solution of water or alkaline solution turn by means of ozone and forming compounds of eight valent osmium.

By this way I prepared OsO_4 . 2LiOH, OsO_4 . 2NaOH, OsO_4 . 2KOH, OsO_4 . 2RbOH and OsO_4 . CsOH, of which only the K and Cs salts are known in literature. The present of alkaline do not change the result of the end—products. All these salts are similar in properties, of orange red colour dry very unstable, but do not change in water solution free of carbon dioxide.

K. Kladiščevas

Monozų ir organinių bazių junginiai

Verbindungen der Monosen mit organischen Basen

Monozų ir organinių bazių junginiai

Bedirbant prof. A. Purėno man pasiūlytą diplominį darbą tema „Gliukozos persigrupavimai bazių poveiky" ir betiriant bazių veikimą įvairiuose mediumuose, buvo tarp ko kita pastebėta, kad bevandeniuose tirpintuvuose, prie kurių pridėta organinių bazių, cukrai tirpsta daug lengviau negu grynuose tirpintuvuose. Buvo manoma, kad to reiškinio priežastis yra bazinių junginių susidarymas. Prof. A. Purėnui pasiūlius buvo atlikti bandymai tiems junginiams izoliuoti ir jiems tirti. Čia paduodami padarytųjų bandymų rezultatai kartu su trumpa to klausimo literatūros apžvalga.

Be gerai žinomų monozų junginių su fenilhidrazinu, hidroksilaminu ir hidrazinhidratu aptinkami nauji junginiai su kitomis organinėmis bazėmis. Ligi šiol žinomi šie: guanidino gliukoza ir guanidino galaktoza[1]), etilamino ir dietilio amino gliukoza[2]), ir benzilamino gliukoza[3]), Guanidino gliukoza yra kompleksinis nežinomos struktūros junginys; visi kiti, manoma, yra aldehidinės gliukozos grupės padarai. Tokio spėliojimo pagrindan padėtos analogijos: taip antai, žinoma, kad amoniakas, reaguodamas su gliukoza, panašiai aldehidamoniakams, sudaro gliukozos amoniaką[4]). Gliukozos ir amino — rūgščių junginiai sudaryti taip pat reaguojant cukraus aldehidinei grupei su peptido amino grupe[5]).

Kadangi surastųjų iki šiol junginių skaičius nėra didelis, o jų struktūra tinkamai dar nėra įrodyta, buvo mėginama ji aiškinti, vartojant tam tikslui įvairias organines bazes. Reakcijai su monozomis buvo paimtos šios bazės: etilendiaminas,

---

[1]) Morell und Bellars C. 1905 II 402.
[2]) Irwine, Thomson und, Garret Soc. 103, 238 (1914).
[3]) C. N. Cameron Am. Soc. 49 1759 (1928).
[4]) A. Schmuck, B. 56 1817 (1923).
[5]) H. V. Euler, E. Brunius und K. Josephson Bull. 44 93 (1928).

piperazinas, piperidinas, tetrahidroizochinolinas, tiozinaminas, izochinolinas. Dviejų pastarųjų (tiozinamino ir izochinolino) ir gliukozos junginiai nepatvarūs: nesiduoda kristalinimui, bazė atskyla ilgesnį laiką junginį laikant vakuum-eksikatory. Jie prilygsta gliukozos ir piridino mišriems kristalams ir negali būti laikomi tikrais junginiais. Visos kitos bazės su monozomis davė tikrus junginius. Gliukozos ir galaktozos junginiai buvo gauti kristalinėje būklėj, fruktoza davė tik sirupus.

Fiziniai junginių savumai: tirpingumas organiniuose tirpintuvuose, spec. sukimas labai skirtingi. Chemeniu atžvilgiu visi jie turi tai bendra, kad vandeniu duodasi skaldomi į savo komponentus. Todėl vandens tirpaluose bazės sukelia tik Lobry de Bruyn'o persigrupavimą, pačios gi lieka nepakitėjusios. Ištirpyti bevandeniuose tirpintuvuose kai kurie gliukozos ir bazės junginiai reaguoja su HCl dujomis matyti trivalenčio azoto sąskaiton. Struktūrai išaiškinti buvo mėginama junginiai acetoninti ir acetilinti, kad paskui, paveikus juos vandeniu būtų galima gauti gaivinančių substituotų cukrų. Pasirodė, kad vartojant įprastus katalizatorius ($ZnCl_2$, $CuSO_4$) junginiai nereaguoja su acetonu, iš kurio jie galima net iškristalinti. Acetilinant, vis vien, ar acto rūgštimi, ar acto rūgšties anhidridu, bazė atskeliama ir gaunama β - pentacetilgliukoza. Kad bazės jungiasi gliukozidiškai, tėra tik netiesioginių įrodymų: taip antai, vartojant vietoj gliukozos α - metilgliukozidą, bazės nereaguoja. Antra vertus, gliukozos ir bazių junginiai, ištirpyti alkoholy, su fenilhidrazinu nereaguoja. Pagaliau, turi reikšmės ir tai, kad nepasisekta gauti tokių junginių, kur prie vienos cukraus molekulos būtų prijungtos dvi bazės molekulos arba viena dvivalentė bazė. Iš to, kas pasakyta, galima prieiti tokių išvadų: alkoholiniame arba acetono tirpale stiprios organinės bazės jungiasi su aldozomis. Jungimasis vyksta reaguojant cukraus amino- (imino-) grupei, jeigu turima diamino, tai, kaip rodo analizo daviniai, jo abidvi grupės reaguoja. Reakcijos su cikliniais aminais verčia manyti, kad cukrai gali jungtis ne tik aldehidinėje, bet ir pusiau acetalinėje formoje.

Bandymų aprašymas

Etilendiamino gliukoza.

16 gr. gliukozos (Kahlbaum, reinst wasserfrei) 4 cm. etilendiamino įdėta į 60 cm metanolio ir šildyta 2 valandas 50° C t. Tirpalas sukoncentruotas vakuume iki 30 cm. bendro tūrio, kristalai nufiltruoti, perplauti metanoliu ir išdžiovinti vakuumeksikatory. Gauta 14 gr. Junginys lengvai tirpsta vandeny, organiniuose tirpintuvuose praktiškai netirpsta. Lydymosi taškas: 127° C. Spec. sukimo kampas: paimta 3,911 gr. V=50 cm (vanduo) 1=200 mm. $\alpha = 2{,}60^{0}$ $(\alpha_D)_{20} = -16{,}6^{0}$.

Analizas: 0,1912 subst.: 12,7 cm. N (20°, 747 mm).

$C_6H_{12}O_6.NH_2.CH_2CH_2NH_2.C_6H_{12}O_6—2H_2O$ Apsk. 7,29% N.

Rasta 7,44% N.

Etilendiamino galaktoza.

16 gr. galaktozos, 4,5 cm. etilendiamino įdėta į 65 cm. metanolio, šildyta 2 val. 50°C t, į ataušytą tirpalą pridėta 200 cm. eterio, po pusvalandžio nufiltruota ir perplauta etilo alkoholiu. Gauta 12,5 gr. junginio. Junginys tirpsta metanoly, kituose tirpintuvuose netirpsta.

Lydymosi taškas: 78°C.

Analizas: 0,2180 subst: 14,7 ccm. N (21°C, 748 mm).

$C_6H_{12}O_6.NH_2.CH_2CH_2NH_2C_6H_{12}O_6—2H_2O.$ Apsk. 7,29% N

Rasta 7,51% N.

Piperazino gliukoza.

4,5 gr. piperazino ištirpyta 25 ccm. metanolio 50° C temperatūroj tirpalan buvo dedama gliukoza. Per valandą ištirpyta 9 gr. gliukozos. Tirpalas paliktas per naktį, kitą dieną nufiltruotas ir perplautas metanoliu. Junginys išdžiovintas vakuumeksikatory. Jo svoris: 6,5 gr. Lydymosi taškas: 154°C.

Analizas: O, 1954 gr. subst: 12,4 cm. N (19°C 749 mm)

$C_6H_{12}O_6NH(CH_2)_4NH\ C_6H_{12}O_6—2H_2O$ Apsk. 6,83% N.

Rasta 7,15% N.

Piperazino galaktoza.

9 gr. galaktozos, 4,5 gr. piperazino idėta į 50 cm. metanolio, šildyta ant vandens tynės 2 val. su grįžt. aušintuvu. Tirpalas sukoncentruotas vakuume iki 25 cm., pridėta 100 cm. eterio, palikta pusvalandžiui ir nufiltruota. Gauta: 7 gr.

Junginys lengvai tirpsta metanoly, sunkiau etanoly. Lydymosi taškas: 63°C. Spec. sukimo kampas: (metanoly) 1,932 gr. subst. V=50 cm., 1=200 mm. α =—0,34 (α_D)$_{20}$=—4,4.

Analizas. 0,1984 gr. subst.: 12,6 cm. N (24°C, 753 mm)

$C_6H_{12}O_6.NH(CH_2)_4NH\,C_6H_{12}O_6—2H_2O$. Apsk. 6,83% N

Rasta 7,02% N.

Tetrachidroizochinolino gliukoza.

Tetrahidroizochinolinas buvo pagamintas gaivinant izochinoliną pagal Ladenburgą[1]). Reakcijai pavartota frakcija virimo temperatūros 330—334°C. 9 gr. gliukozos, 6,6 cm. tetrahidroizochinolino įdėta į 50 cm metanolio ir šildyta ant vandens tynės su grįžt. aušintuvu 3 val. 80°C t. Tirpalas sukoncentruotas vakuume iki 20 cm, paliktas per naktį, kitą dieną kristalai nufiltruoti, perplauti abs. alkoholiu ir išdžiovinti. Gauta: 9 gr. Junginio, iškristalinto iš karšto etanolio (8 gr. junginio, 20 ccm etanolio) lydymosi taškas: 122°C. Spec. sukimo kampas (metanoly) 2,004 gr. subst. V=50 ccm. 1=200 mm. α =—1,52°, (α_D)$_{20}$=—19,0°.

Analizas. 0,4335 gr. subst: 19,4 ccm. N (22°C, 758 mm)

$C_6H_{12}O_6.C_9H_6NH—H_2O$. Apsk. 4,74% N

Rasta 5,08% N.

Piperidino gliukoza.

16 gr. gliukozos, 10,2 ccm. piperidino tirpinama 30 cm. metanolio. Tirpalas paliekamas per naktį, kristalai plaunami alkoholio ir eterio mišiniu.

Junginys iškristalintas iš abs. alkoholio (9 gr. junginio, 25 ccm alkoholio). Lydymosi taškas: 119°C. Spec. sukimo kam-

[1]) B. 26. 1205; I. Houben Bd 4, 1512 (1924).

pas (etanoly): 3 gr. subst. V=50 ccm., l=200 mm α =0,54° $(\alpha_D)_{20}$=4,6.

Analizas: 0, 2344 gr. subst: 12,4 cm. N (18°C, 745 mm)

$C_6H_{12}O_6.NH(CH_2)_5—H_2O$ Apsk. 5,67% N

Rasta 5,96% N.

Piperidino galaktoza.

17 gr. galaktozos, 10,2 cm piperidino 45°C t. tirpinami 30 ccm metanolio. Tirpalas, sukoncentruotas vakuume iki 20 ccm tūrio, ataušinamas iki 0°C, kristalai plaunami alkoholio ir eterio mišiniu ir iškristalinami iš abs. alkoholio (4 gr. junginio, 15 ccm etanolio).

Junginys lengvai tirpsta piridine, acetone, etanoly. Lydymosi taškas: 117°C. Spec. sukimo kampas (metanoly) 1,171 gr. subst: V=50 cm. l=200 mm α =—0,36° $(\alpha_D)_{20}$=—7,3°.

Analizas: 0,2610 gr. subst: 13,6 ccm N (16°C, 750 mm)

$C_6H_{12}O_6.NH(CH_2)_5—H_2O$. Apsk. 5,67

Rasta 6,03.

Gautieji junginiai, ištirpinus juos abs. alkoholy, jungiasi su sauso HCl dujomis, duodami atatinkamus chlorhidratus. Buvo izoliuoti etilendiamino galaktozos, piperidino gelaktozos ir piperidino gliukozos chlorhidratai. Kadangi paskutinis buvo plačiau tyrinėtas, paduodame jo aprašymą.

Piperidino gliukozos chlorhidratas.

8 gr. piperidino gliukozos ištirpinama 40 ccm etanolio, pridedama 15 ccm prisotinto HCl alkoholinio tirpalo, šildoma 15 min. 70°C t, ataušinama iki kambario temperatūros, po 2 val. kristalai filtruojami, plaunami abs. alkoholiu ir džiovinami vakuumeksikatory. Gauta: 7 gr. Junginys tirpsta metanoly, blogiau etanoly, kituose tirpintuvuose netirpsta. Lydymosi taškas: 134°C.

Analizas: 0,2377 gr. subst: 11,3 ccm N (24°C, 755 mm)

$C_6H_{12}O_6.NH(CH_2)_5.HCl—H_2O$ Apsk. 4,93% N

Rasta 5,27% N.

Cl nustatymas: 0,3911 gr. subst: 0,1953 gr. AgCl arba 12,33% Cl. Apskaičiuota 12,53% Cl.

Junginio sukimo kampas metanoly yra lygus 0. Vandeny sukimo kampas kinta, per vieną parą darosi pastovus ir prilygsta atsipalaidavusios gliukozos sukimo kampui: 2,039 gr. subst. V=50 ccm, l=200 mm. Per vieną parą $\alpha = 2{,}60^0$ arba $(\alpha_D)_{20} = 32{,}6^0$. Prileidus junginio visišką disociaciją, sukimo kampas $(\alpha_D)_{20} = 33{,}6^0$.

Kaip buvo sakyta, bandymai acetoninti ir acetilinti gautuosius junginius nepavyko. Acetoninimui buvo pavartota piperidingalaktoza, bandymas atliktas pagal E. Fischerį ir G. Taube[1]), su $ZnCl_2$ kaipo katalizatorium. Rezultate gauta nepakitėjusi piperidino galaktoza (5,58% N teoret. 5,67% N). Piperidino gliukoza, veikiant ją acto rūgšties anhidridu[2]), davė produktą, kuris vandeny netirpo, neturėjo azoto ir buvo charakterizuotas kaip β - pentacetilgliukoza. (lydymosi taškas 129°C).

Zusammenfassung

Monosen zeigen in wässriger Losung, bei der Einwirkung organischen Basen selbst Veränderung während die Basen beständig bleiben. In Alkohol oder Aceton vereinigen sich Monosen und organischen Basen, wobei man die Produkte isolieren kann. Die Verbindungen mit Fruktose wurden nur in sirupartiger Konsistenz erhalten; Glucose und Galaktose geben feste Produkte mit folgenden organischen Basen wie: Athylendiamin, Piperasin, Piperidin und Tetrahydroisochinolin. Die Verbindungen sind unbeständig, von Wasser in die Komponenten leicht gespalten, haben basischen Charakter, einige reagieren mit Chlorwasserstoffgas die entsprechenden Chlorhydrate gebend. Da es erfolglos blieb Verbindungen, welche an das Hexosemolekül mehr als eine Base vereinigt haben, darzustellen und da Zucker mit am Kohlenstoffatom befindlichen Wasserstoff des Hydroxylgruppe, substituiert durch CH_3 mit Basen nicht mehr in Verbindung treten, so muss man annehmen, dass die Base mit der Aldehydgruppe des Zucker in Verbindung tritt.

---

[1]) E. Fischer und G. Taube B 60. I 488 (1927).
[2]) E. Fischer B. 49 584 (1916).

T u r i n y s

Prof. V. Čepinskis. Ioninių reakcijų entropės atmainų paprastumas .....
The entropy changes of the Ionic Reactions and their Relation to the absolute entropy of the Elektron

Prof. K. Sleževičius. Gravimetriniai darbai Lietuvoj su Sterneck'o aparatu ties trianguliacijos signalais, įeinančiais į Pabaltijos Geodezinės Komisijos nustatytą tinklą 51
Gravimetrische Arbeiten mit dem Sterneckschen Pendelapparat in Litauen neben den Triangulationspunkten des Netzes der Baltischen Geodätischen Komission

J. Janickis. Apie selenitinės rūgšties amonio druskas 91
Ammonium Salts of Selenious Acid.

A. Žvironas. Gyvojo sidabro rezonanso 2537A linijos hiperfeinstruktūros Zeemano efektas 121
Zeeman Effect of the Hyperfine Structure Components of the Mercury Resonance Line 2537 A.

J. Matulis. Fotodichroizmo tyrinėjimai organinių dažų kolodijaus ir želatinos sistemose. 189

A. Zubrys. Ueber die Phytoxanthine Xanthophyll und Zeaxanthin 257
Apie fitoksantinus — ksantofilą ir zeaksantiną

N. Šapiro. Benzilo rūgšties persigrupavimas, jo esmė ir jo aiškinimai 321
Die Benzilsaeure - Umlagerung, ihr Wesen und ihre Erklaerungen

K. Daukšos. Šarminių metalų osmenatai 375

K. Kladiščevas. Monozų ir organinių bazių junginiai .. 387
Verbindungen der Monosen mit organischen Basen.

V. D. U. Matematikos-Gamtos Fakulteto leidiniai:

1. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai I tomas 1922 m. ..... 10.—
2. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai II tomas 1923 m. ..... 10.—
3. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai III tomas 1924—1926 m. .. 20.—
4. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai IV tomas 1927—1928 m. .. 25.—
5. **Prof. P. Matulionis.** Sumedėjusių augalų skirstymui medžiaga 1923. 3.—
6. **Prof. T. Ivanauskas.** Vadovėlis vabzdžiams rinkti 1924 m. 3.50
7. **Prof. K. Regelis.** Vadovėlis augalams rinkti 1925 m. ..... 2.—
8. **Lab. A. Minkevičius.** Bulvių puvimo grybelis ir kaip su juo kovoti 1926 m. ..... —
9. **Prov. K. Grybauskas.** Paletrūnas oželinis 1926 ..... —
10. **Prov. K. Grybauskas.** Garstyčia baltoji 1926 m. ..... —
11. **Prov. K. Grybauskas.** Vaistingieji Lietuvos laukų augalai ir jų pritaikymas 1927 m. ..... 5.—
12. **Prof. V. Čepinskis.** Elektroninė valentingumo teorija 1928 m. .... 6.—
13. **Prov. K. Grybauskas.** Ramunėliai antroji laida 1928 m. 0.15
14. **Prov. K. Grybauskas.** Pipirmėtė antroji laida 1928 m. 0.20
15. **Asist. A. Žvironas.** 18 Fizikos praktikos darbų 1928 m. ..... 2.—
16. **Prov. K. Grybauskas.** Ybiškė švelnioji 1928 m. 0.50
17. **Prof. O. Volk'as.** Paprastųjų ir dalinių diferencialinių lygčių teorijos paskaitos 1929 ..... 20.—
18. **Prof. F. Butkevičius.** Elementarinis kokybinis analizas 1929 m. .. 20.—
19. **Prof. V. Čepinskis.** Cheminė pusiausvyra II dal. 1930 m. ..... 15.—
20. **Prof. V. Čepinskis.** Chemijos kinetika ir fotochemija III dal. 1930. 15.—
21. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai V tomo 1 sąsiuvin. 1930 m. 15.—
22. **Prof. F. Butkevičius.** Retųjų elementų kokybinis analizis 1931 m. 5.—
23. **Prof. T. Ivanauskas.** Vadovėlis Lietuvos paukščiams apibudinti 1931 m. ..... 10.—
24. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai V tomo II-as sąsiuvinys 1931 m. ..... 15.—
25. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai VI tomo I sąsiuvinys 1931 — 1932 m. ..... 3.—
26. **Inž. A. Zubrys.** Organinės chemijos praktikos darbai 1931 m. .... 8.—
27. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai VI tomo Geografijos sąsiuvinys 1931 — 1932 m. ..... 10.—
28. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai VI tomo II sąsiuvinys Geologijos skyrius 1931 — 1932 m. ..... 10.—
29. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai VII tomo 1 sąsiuvinys Botanikos skyrius 1931 — 1932 m. ..... 15.—
30. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai. VII tomo 2 sąsiuvinys. Fizikos skyrius 1931 — 1932 m. ..... 6.—
31. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai. VII tomo 3 sąsiuvinys. Zologijos skyrius 1932 — 1933 m. ..... 15.—
32. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai. VII tomo 4 sąsiuvinys. Geologijos skyrius 1933 — 1934 m. ..... 7.—
33. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai. VII tomo 4 sąsiuv. 1933 m. 7.—

MATEMATIKOS - GAMTOS FAKULTETO
KOOPERACIJOS SĄJUNGOJE „S
KAUNAS, LAISVĖS AL

VDU biblioteka
090 10030261 6